N° d'ordre : 72

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3e CYCLE (SPÉCIALITÉ CHIMIE STRUCTURALE)

PAR

Abdelbaki BENABDOUN

Licencié ès-Sciences-Physiques

ETUDE COMPARATIVE DE L'ACTION DE L'AMMONIAC GAZEUX SUR LES CHLORURES DE NICKEL ET DE CADMIUM

SOUTENUE LE 13 MAI 1968, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. **R. PERROT** — Président

J. BERNARD, **C. DEVIN** — Examinateurs

N° d'ordre : 72

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3e CYCLE (SPÉCIALITÉ CHIMIE STRUCTURALE)

PAR

Abdelbaki BENABDOUN

Licencié ès-Sciences-Physiques

ETUDE COMPARATIVE DE L'ACTION DE L'AMMONIAC GAZEUX SUR LES CHLORURES DE NICKEL ET DE CADMIUM

SOUTENUE LE 13 MAI 1968 , DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. **R. PERROT** — Président

J. BERNARD, **C. DEVIN** — Examinateurs

N° d'ordre : 72

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ
DE BESANÇON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3e CYCLE (SPÉCIALITÉ CHIMIE STRUCTURALE)

PAR

Abdelhaki BENABDOUN

Licencié ès-Sciences-Physiques

ETUDE COMPARATIVE DE L'ACTION DE L'AMMONIAC GAZEUX SUR LES CHLORURES DE NICKEL ET DE CADMIUM

UNIV. LEIDEN BIBL.

SOUTENUE LE 13 MAI 1968 , DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. R. PERROT — Président

J. BERNARD
C. DEVIN — Examinateurs

UNIVERSITE DE BESANCON

FACULTE DES SCIENCES

-*-*-*-*-*-*-

Doyen Honoraire : M. GLANGEAUD

Professeurs Honoraires : MM. BAILLAUD, DUFFIEUX, THIRY
TRILLAT, UEBERSFELD, VINCENSINI

Maître de Conférence Honoraire : M. GRANIER

DOYEN	M.	JACQUEMAIN	:	Chimie Appliquée
ASSESSEUR	M.	THIEBAUT	:	Géologie Minéralogie
PROFESSEURS	M.	TRONCHET	:	Botanique
	M.	CHATELET	:	Mathématiques
	M.	PERROT	:	Chimie Générale
	M.	PLUVINAGE	:	Physique Théorique
	M.	DREYFUSS	:	Géologie Minéralogie
	M.	MESNAGE	:	Chronométrie
	M.	THEOBALD	:	Paléontologie et Géologie Stratigraphique
	M.	QUANTIN	:	Botanique
	M.	NAHON	:	Mécanique Générale
	M.	CHALEAT	:	Mécanique Appliquée
	M.	RIPPLINGER	:	Physiologie animale
	M.	BERNARD	:	Chimie Physique
	M.	RIGAL	:	Mathématiques
	M.	VIENOT	:	Physique Générale
	M.	GOMOT	:	Zoologie
	M.	ARBEY	:	Astronomie
	M.	GALATRY	:	Physique
PROFESSEUR ASSOCIE	M.	DEFIX	:	Mécanique Appliquée
PROFESSEURS SANS CHAIRE	M.	POTIER	:	Physique des Solides
	M.	DEVIN	:	Chimie Générale
	Mlle	LEGRAND	:	Botanique
	M.	REAL	:	Biologie animale
	M.	VALLEE	:	Mathématiques Appliquées
	M.	GOUARNE.....	:	Mathématiques
	M.	CERUTTI	:	Chimie Appliquée
	M.	BONNEAU	:	Astronomie
	M.	THEOBALD J.G.	:	Spectroscopie Hertzienne
	M.	PARIZET	:	Mathématiques
MAITRES DE CONFERENCES	M.	HARTMANN	:	Physique
	M.	ROBERT	:	Mathématiques
CHARGES D'ENSEIGNEMENT	M.	REMOND	:	Chronométrie
	M.	MASSONIE	:	Mécanique Théorique
	M.	HELLEGOUARCH	:	Mathématiques
	M.	BANTEGNIE	:	Mathématiques
	M.	MERIGOUX	:	Physique
	M.	MIELLOU	:	Mathématiques
	M.	OLIVIER	:	Physique

CONSEILLER ADMINISTRATIF UNIVERSITAIRE : Monsieur LAMBERT

A mes parents,

A mes frères et soeurs,

A mon Maître,

Monsieur le Professeur J. BERNARD

En témoignage de ma gratitude

et de mon profond respect.

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur J. BERNARD qui, malgré ses nombreuses occupations, a dispensé sans compter son temps et ses conseils pour l'élaboration de cette thèse. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde gratitude et de notre admiration.

Nous avons toujours trouvé un accueil chaleureux et un bon conseil auprès de Monsieur le Professeur R. PERROT de la Faculté des Sciences de Besançon, qui nous a fait l'honneur de présider notre Jury de thèse. Qu'il nous soit permis de lui exprimer notre respectueuse reconnaissance et notre sincère dévouement.

Que Messieurs J. BERNARD et C. DEVIN, professeurs à la Faculté des Sciences de Besançon, qui nous ont fait l'honneur d'examiner ce travail, veuillent bien accepter nos vifs remerciements et notre respectueuse considération.

Nous sommes particulièrement redevable envers Monsieur REMY qui nous a fait bénéficier de son expérience et dont nous avons apprécié l'aide et les encouragements.

Nous n'aurons garde d'oublier tous nos camarades du laboratoire pour le climat d'amabilité et l'esprit d'entre-aide qu'ils ont sans cesse manifestés.

INTRODUCTION

Dans son travail sur les ammines des chlorures de certains métaux de transition, REMY (3) avait mis en évidence que, lors de la préparation de ces composés par action de l'ammoniac liquide, il y avait ammoniolyse partielle avec formation d'amidochlorures et de chlorure d'ammonium.

La plupart des anomalies observées au cours des études tensiométrique et thermogravimétrique pouvaient alors s'expliquer. Cependant, les modalités de fixation de l'ammoniac gazeux sur les chlorures anhydres qui conduit à des teneurs généralement inférieures à la stéchiométrie ne pouvaient être interprêtées qu'en admettant aussi une ammoniolyse par action de l'ammoniac en phase gazeuse. Nous avons donc repris systématiquement l'étude de ces réactions en présence de l'ammoniac gazeux et nous avons surtout porté notre attention sur les réactions autres que celles de formation d'ammines.

Quelques essais faits par REMY avaient déjà permis de montrer que l'ammoniac réagissait à des températures relativement élevées avec les chlorures de nickel et de cadmium pour donner lieu à la formation de mélanges d'amido-chlorures et de nitrures selon les équations de réaction :

$$MCl_2 + 2\,NH_3 \longrightarrow MCl\,NH_2 + NH_4Cl$$

$$3\,MCl_2 + 8\,NH_3 \longrightarrow M_3N_2 + 6\,NH_4Cl$$

Nous avons cherché à préciser les conditions opératoires de ces réactions dans le but d'isoler les corps purs et avons opéré à des températures telles qu'il y ait sublimation de chlorure d'ammonium, donc à des températures supérieures à 335°C.

Dans le premier chapitre nous reprendrons et complèterons les études thermogravimétrique et tensiométrique des ammines obtenues par action de l'ammoniac gazeux sur les chlorures anhydres ; ceci nous permettra en particulier de préciser les domaines d'existence de ces composés.

Dans le deuxième chapitre, nous étudierons l'action de l'ammoniac à des températures plus élevées.

Dans le cas du nickel, la réaction de formation du nitrure est totale à 500°C ; nous l'étudierons en détail, puis nous envisagerons les deux domaines de température qui se situent de part et d'autre de 500°C.

Dans le cas du chlorure de cadmium, le nitrure pur n'a pu être obtenu par cette voie ; il nous a donc été nécessaire de le préparer par décomposition de l'amidure, réaction que nous verrons tout d'abord avant d'exposer les résultats obtenus par action de l'ammoniac entre 350°C et 550°C.

Enfin, nous grouperons les techniques expérimentales dans le troisième chapitre.

- CHAPITRE I -

RAPPELS ET COMPLEMENTS CONCERNANT LES ETUDES THERMOGRAVIMETRIQUE ET TENSIOMETRIQUE DES AMMINES.

Dans ce chapitre, nous nous bornerons à donner quelques résultats concernant les ammines des chlorures de nickel et de cadmium et à comparer ces résultats avec ceux obtenus par REMY (3).

Nous résumerons les anomalies observées par ce dernier et étendrons l'interprètation correspondante. Le premier chapitre ne constituera donc qu'une introduction générale pour la suite de notre travail ; il nous permettra en particulier de définir dans quelles limites de température il nous sera possible d'étudier l'action de l'ammoniac sur les chlorures anhydres sans risque de formation intermédiaire d'ammines.

A - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE.

Le but de cette étude est de contrôler si les domaines d'existence des ammines coïncident avec ceux donnés par la littérature et si nous avons effectivement des composés répondant aux formules globales suivantes :

$$MX_2,\ n\ NH_3 \quad \text{avec} \quad n = 6,\ 2,\ 1.$$

M désignant le métal , X l'halogène , n le nombre de molécules d'ammoniac.

Pour cela nous avons utilisé une balance de MAC - BAIN (voir description au chapitre III) permettant d'obtenir avec précision, à tout moment, le poids du composé formé et par suite sa teneur en ammoniac.

Pour réaliser nos expériences, les chlorures de nickel et de cadmium, ainsi que l'ammoniac, doivent être parfaitement anhydres ; dans un premier paragraphe nous décrirons la préparation des chlorures anhydres et dans un deuxième paragraphe l'étude thermogravimétrique proprement dite.

L'ammoniac est désséché, par la méthode classique : passage à travers deux colonnes à chaux vive, suivi d'une condensation dans un barboteur contenant du sodium et enfin distillation.

I - OBTENTION DES CHLORURES ANHYDRES :

Les composés de départ étaient les suivants : chlorure de nickel cristallisé avec six molécules d'eau ($NiCl_2$, 6 H_2O, R.P. Prolabo), chlorure de cadmium pur cristallisé ($CdCl_2$, pur cristallisé - Prolabo).

Deux méthodes sont possibles pour préparer les chlorures anhydres :

- soit la déshydratation à l'aide du chlorure de thionyle (1) ,
- soit la déshydratation à l'aide de chlorure d'hydrogène (2) ,

Nous avons employé la seconde méthode qui donne de meilleurs résultats.

Les chlorures cristallisés sont préalablement chauffés au four électrique à 150°C pendant deux heures, puis sous courant de chlorure d'hydrogène sec à 180°C pendant trois heures et enfin sous courant d'azote sec pendant trois heures à 160°C pour éliminer les traces résiduelles de chlorure d'hydrogène.

Les produits obtenus, fortement hygroscopiques, sont jaune pour le nickel, gris pour le cadmium. Les dosages des chlorures (voir chapitre III) montrent bien qu'ils répondent aux formules attendues.

Afin d'éviter toute hydrolyse avant l'emploi, les chlorures ainsi préparés sont conservés sous vide. La technique utilisée est la suivante : les chlorures sont introduits dans des flacons à cols rodés et ceux-ci placés dans un dessicateur à vide renfermant de l'anhydride phosphorique.

On fait un vide progressif dans le dessicateur. Les bouchons des flacons se soulèvent légèrement cependant que l'air qu'ils contiennent est aspiré. Lorsque l'on ouvre le dessicateur, les bouchons s'enfoncent et ferment hermétiquement les flacons. Pour plus de sécurité, ceux-ci sont ensuite paraffinés.

II - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE :

Un courant d'ammoniac, parfaitement sec, (p = 760 torrs) passe sur le chlorure anhydre, maintenu à différentes températures ; nous notons l'allongement du ressort en fonction du temps.

Les résultats des mesures tensiométriques de BILTZ (7) concernant les ammines du chlorure de nickel, et celles de BILTZ et MAU (10) relatives aux ammines du chlorure de cadmium, nous ont permis de choisir les températures de telle sorte que nous nous trouvions soit dans le domaine de stabilité des hexammines, soit dans le domaine de stabilité des diammines.

Nous avons pensé qu'il serait plus suggestif de représenter séparément les courbes de fixation conduisant aux hexammines (figure 1) et les courbes de fixation conduisant aux diammines (figure 2). Les résultats observés sont les suivants :

1° - Hexammines.

La température de préparation de l'hexammine du chlorure de nickel est de 125°C et celle de l'hexammine du chlorure de cadmium de 25°C. Les limites de fixation sont en parfait accord avec celles observées par REMY qui opérait cependant à des températures différentes, comme on l'observe aisément sur la figure 1 où nous avons représenté aussi des résultats de ce dernier auteur.

Les paliers de fixation correspondent à des valeurs voisines de 5,92 NH_3 pour le chlorure de nickel et 5,83 NH_3 pour le chlorure de cadmium.

2° - Diammines.

La température de préparation de la diammine du chlorure de nickel est de 200°C, celle de la diammine du chlorure de cadmium de 130°C. Les limites de fixation sont voisines de 1,95 NH_3 (figure 2). Nous remarquons la présence d'un palier très prononcé au niveau de 0,95 NH_3 qui confirme l'existence des monoammines.

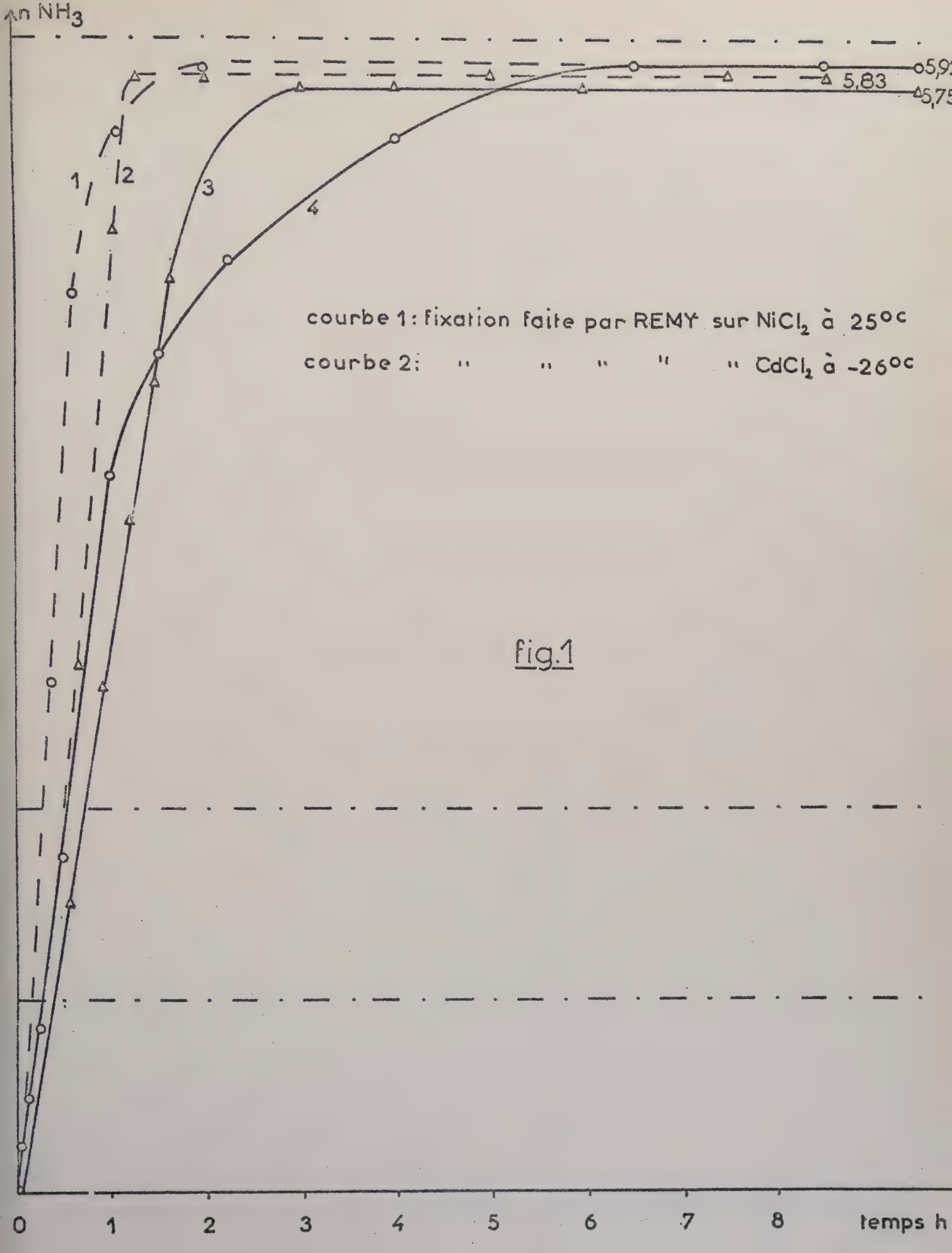

n NH3
5,92
5,83
5,75
1
2
3
4
courbe 1: fixation faite par REMY sur NiCl2 à 25°c
courbe 2: " " " " " CdCl2 à -26°c
0
1
2
3
4
5
6
7
8
temps h

fig.1

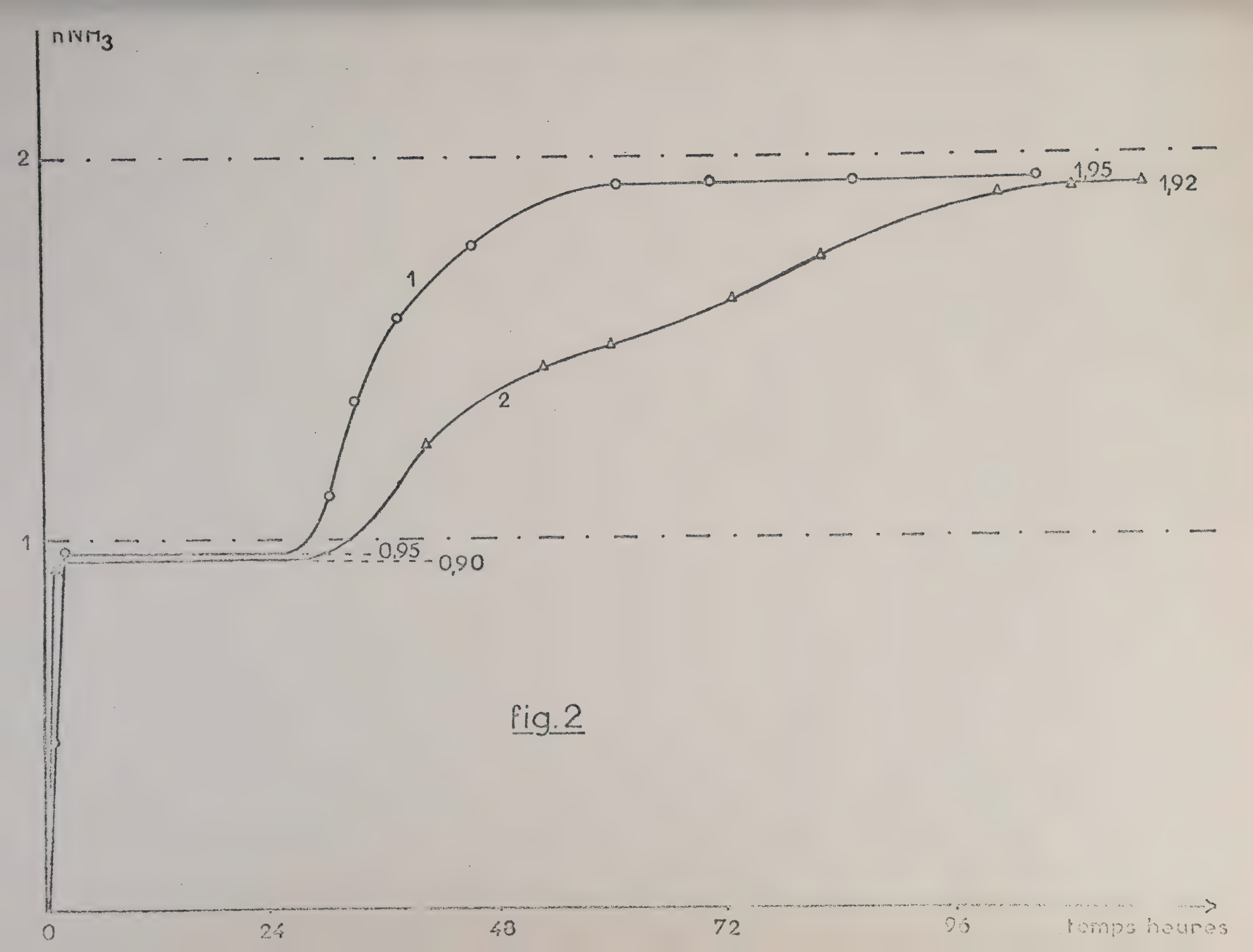


fig. 2

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par REMY. Comme ce dernier auteur, nous avons observé que le passage d'un courant d'ammoniac sur les chlorures de nickel et de cadmium conduisait bien, dans ces conditions, à la formation d'ammines du type MCl_2, n NH_3 sans toutefois que la teneur théorique en ammoniac soit jamais atteinte : il est légitime de penser, à la lumière des arguments apportés par REMY, que cet écart à la stéchiométricité a pour origine une ammoniolyse partielle accompagnant la réaction de fixation.

Les résultats de l'étude tensiométrique que nous allons voir maintenant, nous permettront de revenir sur cette interprètation et de définir le domaine d'existence des ammines.

B - ETUDE TENSIOMETRIQUE.

Plusieurs auteurs et particulièrement EPHRAIM (6), BILTZ (7),(10), PARTINGTON (8) et PETERS (9) se sont intéressés aux tensions de dissociation des différentes ammines du chlorure de nickel et du chlorure de cadmium, et les ont mesurées dans des domaines de température assez étroits. Nous avons vérifié une partie de ces mesures et les avons étendues à des domaines de pression plus vaste.

L'appareillage et la technique opératoire seront décrits dans le chapitre III.

I - ETUDE THEORIQUE DES EQUILIBRES :

Les différentes ammines considérées donnent lieu aux équilibres suivants :

$$MCl_2, 6\,NH_3 \rightleftharpoons MCl_2, 2\,NH_3 + 4\,NH_3 \quad (1)$$

$$MCl_2, 2\,NH_3 \rightleftharpoons MCl_2, NH_3 + NH_3 \quad (2)$$

$$MCl_2, NH_3 \rightleftharpoons MCl_2 + NH_3 \quad (3)$$

les équilibres sont de la forme :

$$\text{solide}_1 \rightleftharpoons \text{solide}_2 + \text{gaz}$$

Ils sont univariants, en admettant qu'il n'y a pas formation de solution solide. Cela revient à dire que si la température est fixée, la pression en ammoniac le sera aussi. Nous ferons donc une étude de la pression en fonction de la température et tracerons les courbes $\log_{10} p = f\left(\frac{1000}{T}\right)$.

II - RESULTATS.

Comme nous l'avons vu dans l'étude thermogravimétrique, par action de l'ammoniac gazeux ou liquide sur les chlorures de nickel et de cadmium, nous n'obtenons pas de composés stéchiométriques ; ceux-ci pouvant seulement être préparés en solution ammoniacale. Les mesures tensiométriques ont été faites sur deux sortes de substrats : les premiers obtenus en solution ammoniacale et les seconds par action de l'ammoniac liquide.

Nous donnons nos résultats sous forme de tableaux. Sur chacun d'eux, nous avons relevé quelques mesures des auteurs pré-cités.

1° - Ammines du chlorure de nickel.

Tableau I : correspond à des mesures faites sur un mélange de diammine et d'hexammine obtenu par dissociation partielle d'hexammine préparéepar voie aqueuse, c'est-à-dire en solution ammoniacale.

Tableau II : mesures relatives à un substrat de formule globale $NiCl_2$, 1,55 NH_3, donc correspondant à l'équilibre (2).

Tableau III : mesures relatives à un substrat de formule globale $NiCl_2$, 0,46 NH_3, donc correspondant à l'équilibre (3).

Tableau IV : mesures effectuées sur un composé préparé par action de l'ammoniac liquide et de formule globale : $NiCl_2$, 5,88 NH_3.

Tableau V : mesures effectuées sur un composé préparé par action de l'ammoniac liquide et de formule globale : $NiCl_2$, 5,95 NH_3.

$NiCl_2$, 6 NH_3

t°C	T°K	P torr	$\log_{10}$ p	$\frac{1000}{T}$
Nos mesures:				
22	295	0,45	- 0,35	3,38
40	313	0,85	- 0,08	3,19
60	333	2,9	0,46	3,00
80	353	9,5	0,98	2,83
112	385	78,7	1,89	2,59
133	406	214	2,31	2,46
150	423	438	2,64	2,36
160	433	591	2,77	2,30
Mesures de EPHRAÏM.				
130	403	100	2,00	2,48
142,5	415,5	200	2,30	2,40
174	447	700	2,84	2,23
Mesures de BILTZ.				
130	403	121	2,08	2,48
142	415	207	2,31	2,41
175	448	710	2,85	2,23
Mesure de PETERS.				
10	283	4	0,60	3,53
30	303	10	1,00	3,30
50	323	20	1,30	3,09
Mesures de HART et PARTINGTON.				
99,6	372,6	32,6	1,51	2,68
153,9	426,9	435	2,63	2,34
159,5	432,5	540	2,73	2,31

TABLEAU I.

$NiCl_2$, 2 NH_3

t°C	T°K	P torr	$\log_{10} p$	$\frac{1000}{T}$
Nos mesures:				
106	379	0,16	- 0,80	2,64
130	403	0,80	- 0,10	2,48
150	423	2,79	0,44	2,36
180	453	9,05	0,95	2,20
200	473	16,43	1,21	2,11
230	503	46,94	1,67	1,98
250	523	116,58	2,06	1,91
283	556	359,10	2,55	1,79
303	676	605,00	2,78	1,73
Mesures de BILTZ.				
215	488	11	1,04	2,04
260	533	133	2,12	1,87
296	569	512,5	2,71	1,75
311	584	710	2,85	1,71
Mesures de HART et PARTINGTON.				
230	503	69	1,83	1,98
263,5	536,5	234	2,36	1,86
280,0	553	395,0	2,59	1,80

TABLEAU II.

$NiCl_2 \cdot NH_3$

t°C	T°K	P torr	$\log_{10} p$	$\frac{1000}{T}$
Nos mesures :				
200	473	1,28	0,10	2,11
221	494	3,94	0,59	2,02
245	518	12	1,07	1,93
265	538	22	1,34	1,85
295	568	66	1,81	1,76
315	588	137	2,13	1,70
345	618	310	2,49	1,61
359	632	482	2,68	1,58
Mesures de BILTZ.				
265	538	20	1,30	1,85
311	584	100	2,00	1,71
339	612	223	2,34	1,63
373	646	710	2,85	1,54

TABLEAU III.

$NiCl_2$, 5,88 NH_3 par voie anhydre :

t°C	T°K	P torr	$\log_{10}$ P	$\frac{1000}{T}$
- 24	249	0,50	- 0,31	4,01
- 10	263	0,66	- 0,19	3,80
0	273	1,57	0,19	3,66
+ 10	283	2,59	0,41	3,53
+ 40	313	8,74	0,94	3,19
+ 80	353	22,29	1,34	2,83
+ 133	406	214	2,31	2,46
+ 160	433	591	2,77	2,30

TABLEAU IV.

$NiCl_2$, 5,95 NH_3 par voie anhydre :

t°C	T°K	P torr	$\log_{10}$ P	$\frac{1000}{T}$
- 33	240	0,34	- 0,47	4,16
- 20	253	2,2	0,34	3,95
- 10	263	3,7	0,56	3,80
+ 5	278	7,5	0,87	3,59
+ 21	294	56	1,74	3,40
+ 52	325	70,3	1,84	3,07
+ 80	353	84,4	1,92	2,83
+ 110	383	157,8	2,19	2,61
+ 130	403	282	2,45	2,48

TABLEAU V.

2° - Ammines du chlorure de cadmium.

L'hexammine du chlorure de cadmium ne nous intéressant pas pour la suite de nos travaux (température de dissociation totale 63°C), nous n'avons mesuré que les tensions d'équilibre de la diammine. Les valeurs trouvées sont très voisines de celles de BILTZ.

Tableau VI : nous avons relevé les résultats relatifs à la diammine ainsi que ceux de BILTZ et MAU. La diammine a été préparée par voie anhydre.

Tableau VII : groupe les résultats de BILTZ concernant la monoammine.

Tableau VIII : se rapporte à l'hexammine; il est donné à titre documentaire.

$CaCl_2$, 2 NH_3

t°C	T°K	P torr	$\log_{10} P$	$\frac{1000}{T}$
Nos mesures				
45°	318	0,75	$\bar{1}$,87	3,14
70°	343	2,81	0,44	2,91
100°	373	4,58	0,66	2,68
160	433	39,95	1,60	2,30
195	468	157,46	2,19	2,13
208	481	269,50	2,42	2,06
222	495	437,31	2,64	2,02
Mesures de BILTZ et MAU.				
138,5	411,5	16,7	1,22	2,43
183,6	456,6	97,0	1,98	2,19
216,8	489,8	353,0	2,54	2,04

TABLEAU VI.

$CdCl_2$, NH_3

Mesures de BILTZ et MAU.

t°C	T°K	P torr	$\log_{10}$ p	$\frac{1000}{T}$
209,5	482,5	46	1,66	2,07
216,8	489,8	77,9	1,88	2,04
231,8	504,8	138,0	2,13	1,98
point extrapolé pour p = 760 torrs.				
267,5	540,5	760	2,88	1,85

TABLEAU VII.

$CdCl_2$, 6 NH_3

t°C	T°K	P torr	$\log_{10}$ p	$\frac{1000}{T}$
BILTZ				
0	273	28,2	1,45	3,66
3,0	276	32	1,50	3,62
17,0	290	74,5	1,87	3,44
21,0	294	102,4	2,01	3,40
Mesures d'. EPHRAÏM.				
33,5	306,5	200	2,30	3,26
57,5	330,5	700	2,84	3,02

TABLEAU VIII.

C - ETUDE ET INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS :

Les courbes représentatives de nos résultats donnés sous la forme :

$$\log_{10} p = f\ \left(\frac{1000}{T}\right)$$

sont les suivantes :

- pour les ammines du chlorure de nickel :

Figure 3, courbe 1 : hexammine,
courbe 2 : diammine,
courbe 3 : monoammine,
} préparées par voie aqueuse.

courbe 4 : mélange 5,88 NH_3,
courbe 5 : mélange 5,95 NH_3.
} préparées par voie anhydre.

- pour les ammines du chlorure de cadmium :

Figure 4, courbe 1 : diammine, préparée par voie anhydre.
courbe 2 : monoammine (mesures de BILTZ).

Les équilibres étudiés étant monovariants, par application de la formule de Clapeyron et en négligeant l'influence des chaleurs spécifiques, nous devrions obtenir des droites : c'est le cas pour les courbes 1, 2, 3 de la figure 3, correspondant aux équilibres (1), (2), (3) des ammines du chlorure de nickel, préparées par voie aqueuse.

A partir de ces droites, nous pouvons calculer la variation d'enthalpie standard correspondant à l'équation de formation de chaque ammine ; nous trouvons ainsi les valeurs suivantes :

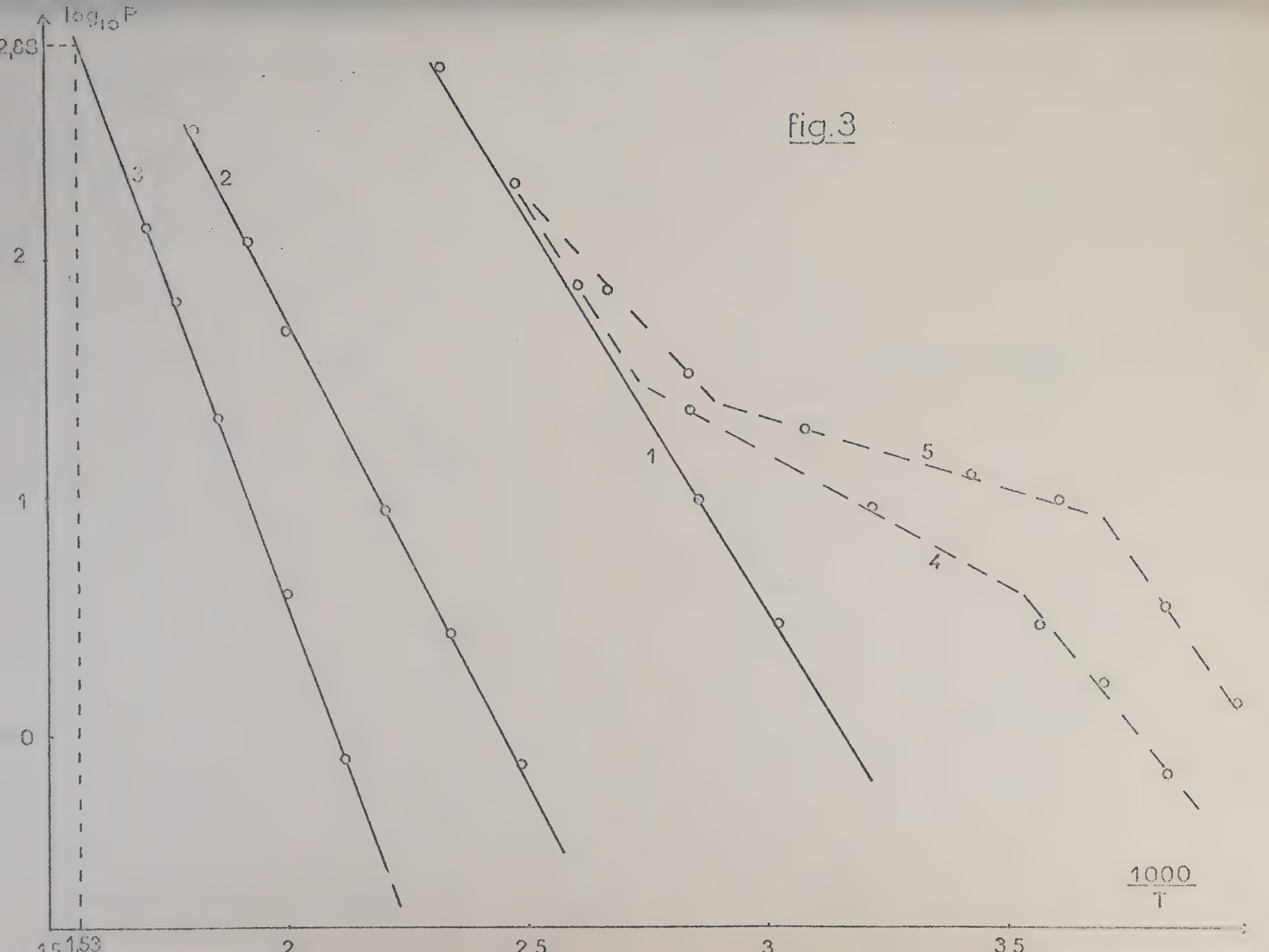


fig.3

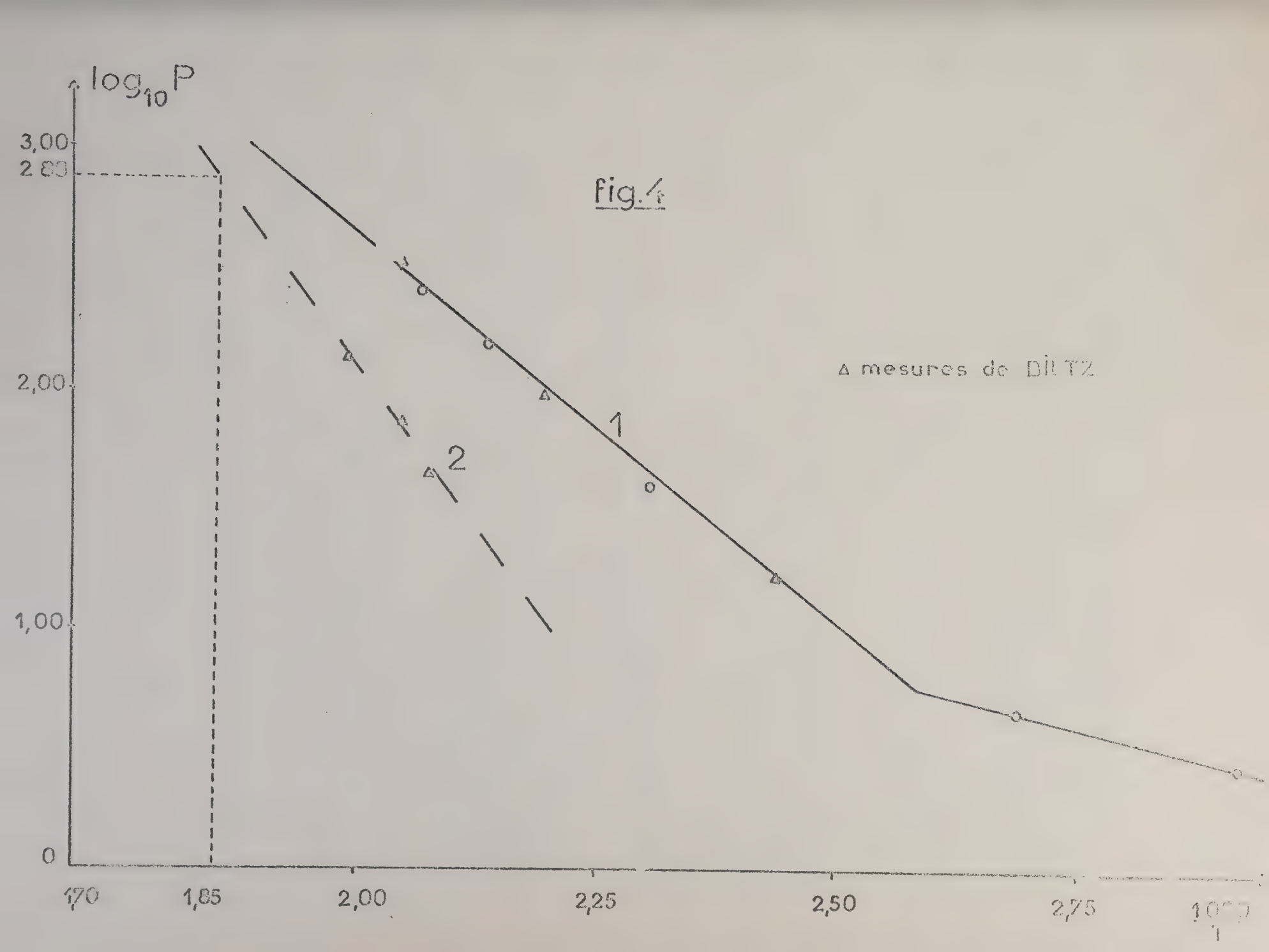

log10 P
3,00
2,00
1,00
0
1,70
1,85
2,00
2,25
2,50
2,75
1
2
Δ mesures de DILTZ

fig. 4

$NiCl_2$, 6 NH_3 $\quad\quad$ $\Delta H = -15010$ calories / mole,

$NiCl_2$, 2 NH_3 $\quad\quad$ $\Delta H = -17500$ calories / mole,

$NiCl_2$, NH_3 $\quad\quad$ $\Delta H = -21020$ calories / mole.

Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées par BILTZ et FRICKENHAUER (11) qui donnent pour les trois réactions (1), (2), (3) respectivement 14.000, 18.000 et 21.600 calories.

Par contre, les courbes 4 et 5 de la figure 3, relatives à l'hexammine du chlorure de nickel, et 1 de la figure 4 concernant la diammine du chlorure de cadmium sont constituées de plusieurs portions de droites. Pour le premier corps, ce fait a été déjà signalé par REMY, pour le second le résultat est nouveau.

C'est cette anomalie, ainsi que celle observée précédemment dans l'étude thermogravimétrique, que REMY a tenté d'interprêter.

D'après ce dernier, la non stéchiométricité observée dans l'étude thermogravimétrique des composés préparés par action de l'ammoniac liquide, ainsi que les anomalies rencontrées dans l'étude tensiométrique sont dues à une réaction secondaire ; cette réaction serait une réaction d'ammoniolyse suivant le schéma :

$$MCl_2 + 2\,NH_3 \longrightarrow MClNH_2 + NH_4Cl$$

et serait compétitive de celle de formation des ammines :

$$MCl_2 + n\,NH_3 \longrightarrow MCl_2,\, n\,NH_3$$

Les ammines appelées jusqu'à présent "non stéchiométriques" (du type $NiCl_2$, 1,95 NH_3, $CdCl_2$, 5,83 NH_3,....) ne seraient pas des ammines pures mais des mélanges complexes renfermant, outre les ammines stéchiométriques, des produits provenant de l'ammoniolyse : NH_4Cl et $MClNH_2$ que nous conviendrons d'appeler amidochlorure.

En considérant que dans une ammine "non stéchiométrique" donnée, nous n'avons que l'ammine pure, l'amidochlorure, et le chlorure d'ammonium, REMY a calculé le pourcentage d'ammoniolyse, les taux maximums d'amidochlorure trouvés seraient de 10 % pour $NiCl\ NH_2$ et 14 % pour $CdCl\ NH_2$.

Les anomalies observées dans l'étude tensiométrique sont expliquées par la formation d'ammines d'amidochlorures, du type $MClNH_2$, n NH_3, avec n variable ; les différentes ammines pouvant donner à leur tour des équilibres de la forme :

$$MClNH_2,\ x\ NH_3 \longrightarrow MClNH_2,\ y\ NH_3 + (x-y)\ NH_3$$

Dans son travail REMY pense que les amidochlorures se produisent lors de la préparation des ammines des chlorures par action de l'ammoniac liquide, mais n'exclut pas cependant que la réaction d'ammoniolyse puisse se produire par action de l'ammoniac gazeux. C'est pourquoi, nous avons cherché à déterminer des conditions opératoires telles qu'elles nous permettent de préparer ces amidochlorures purs par action de l'ammoniac gazeux sur les chlorures anhydres. Nous avons pensé que l'une des solutions consisterait à :

1° - Eliminer le chlorure d'ammonium au fur et à mesure de sa formation, d'où l'idée d'opérer à température plus élevée (le chlorure d'ammonium se sublimant à 335°C sous la pression normale) ; il nous faut donc envisager un domaine de température supérieur à 335°C.

2° - Travailler dans un domaine de température tel que la réaction de formation des ammines qui est compétitive de la réaction d'ammoniolyse ne puisse pas se produire ; cela revient à opérer dans un domaine où aucune ammine du chlorure de nickel ou du chlorure de cadmium ne soit stable ; ce domaine est défini par l'étude tensiométrique : en effet, en extrapolant jusqu'à p = 760 torrs les courbes relatives aux tensions de la monoammine du chlorure de nickel (figure 3, courbe 3) et de la monoammine du chlorure de cadmium, (figure 4, courbe 2), nous obtenons les températures limites suivantes :

pour $NiCl_2$, NH_3 p = 760 torrs à 380°C,

pour $CdCl_2$, NH_3 p = 760 torrs à 267,5°C.

L'étude de l'action de l'ammoniac sur le chlorure de nickel et sur le chlorure de cadmium à des températures respectivement supérieures à 380°C et 335°C fera l'objet du chapitre suivant.

Cette étude rapide nous a donc permis de retrouver les principaux résultats observés déjà par REMY, de mettre en évidence de façon plus précise l'existence de monoammines du chlorure de nickel et du chlorure de cadmium, d'étendre au cas du cadmium la formation d'ammines d'amidochlorures et enfin de préciser la température de dissociation totale des monoammines.

- CHAPITRE II -

ETUDE DE L'ACTION DE L'AMMONIAC SUR LE CHLORURE DE NICKEL ANHYDRE ENTRE 600°C ET 380°C ET SUR LE CHLORURE DE CADMIUM ANHYDRE ENTRE 550°C ET 350°C .

A - ACTION SUR LE CHLORURE DE NICKEL.

Jusqu'à présent aucun travail concernant l'action de l'ammoniac sur le chlorure de nickel dans le domaine de température 600°C - 380°C n'a été publié. Les différents auteurs se sont surtout intéressés à l'action de l'ammoniac sur le métal lui-même, cette action conduisant à la formation de nitrures.

Les recherches les plus récentes, utilisant en particulier des techniques radiocristallographiques, font état de trois nitrures seulement :

- Ni_3N : a été obtenu généralement par passage d'ammoniac sur du nickel finement divisé entre 400°C et 500°C (4), (5), (12) ; à 300°C, HAAG (14) obtient ainsi une solution solide cubique à faces centrées d'azote dans le nickel.

Une méthode différente est signalée par WATT et DAVIES (13) pour obtenir ce même corps : il s'agit de la décomposition de l'amidure de nickel à 362°C.

C'est un composé d'insertion de l'azote dans le nickel, dont la teneur en azote varie notablement en fonction des conditions de préparation : BEILBY et HENDERSON (12) obtiennent une phase renfermant 7,5 % d'azote tandis que BERNIER (15) donne pour ses composés une teneur voisine de 2 %.

Le réseau du nickel est cubique faces centrées : à l'intérieur de ce réseau nous pouvons découper des lacunes tétraédriques et les lacunes octaédriques dont le diamètre moyen est de 0,543 Å (15) ; les atomes d'azote se logent dans ces dernières ; sur la figure 5 nous avons représenté un réseau compact cubique faces centrées correspondant à celui du nickel, avec ses lacunes tétraédriques (en noir) et ses lacunes octaédriques (hachurées). Le nombre de lacunes octaédriques est égal au nombre d'atomes de nickel. Dans le nitrure Ni_3N limite, une lacune sur trois est occupée par un atome d'azote, alors que dans les composés d'insertion généralement obtenus, le nombre des lacunes occupées est inférieur à cette proportion.

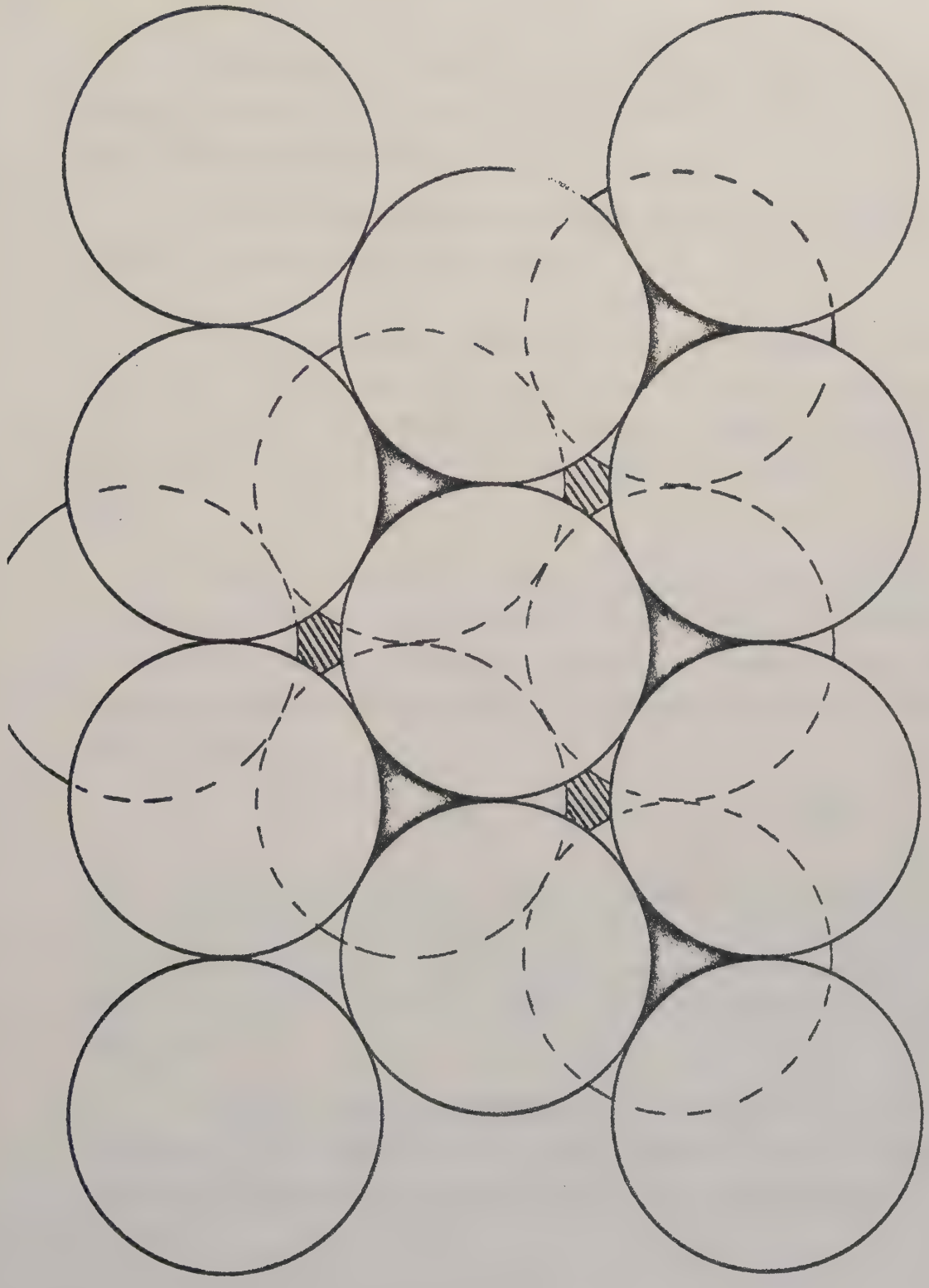


fig. 5

Le nitrure Ni_3N cristallise dans le système hexagonal avec les paramètres suivants : a = 2,670 Å et c = 4,306 Å ; le nombre de motifs par maille élémentaire est égal à 4 (31).

Il n'est fait aucune mention d'une variation des paramètres de la maille en fonction de la teneur en azote.

- Ni_4N : en 1951, BERNIER (15) en faisant passer un courant d'ammoniac à 170°C sur du nickel dispersé dans la thorine, obtient le nitrure Ni_3N mélangé à une phase cubique faces centrées à laquelle il attribue la formule limite Ni_4N, mais ne donne pas le spectre de rayons X de cette dernière phase.

- Ni_3N_2 : dérivé de l'ammoniac, vraisemblablement stéchiométrique ; il est du type nitrure vrai de même que : Mg_3N_2 , Cd_3N_2,... . VOURNAZOS (16) l'a obtenu en chauffant un mélange de cyanure et d'oxyde de nickel anhydre dans une atmosphère d'azote à 2000°C ; l'équation de réaction de formation est la suivante :

$$Ni(CN)_2 + 2\,NiO \longrightarrow 2\,CO + Ni_3N_2$$

WATT et DAVIES (13) le signalent comme se formant intermédiairement vers 120°C dans la décomposition de l'amidure de nickel et n'ont réussi à observer que deux raies, sans préciser leurs positions, sur son spectre de rayons X. Plusieurs auteurs font état de nitrures de nickel, mais n'en donnent pas de formules (17), (18), (19).

Signalons enfin que SCHOMBERG (20), en faisant réagir l'ammoniac sur des alliages : nickel - titane, nickel - thallium, nickel - molybdène, a obtenu des nitrures doubles cristallisés, non stéchiométriques.

Nous avons étudié l'action de l'ammoniac sur le chlorure de nickel anhydre entre 380°C et 600°C ; la température de 380°C a été définie dans le premier chapitre comme étant la température de dissociation totale de la monoammine du chlorure de nickel ; la température de 600°C nous est imposée par des raisons techniques : les montages utilisés étant entièrement en verre pyrex ; d'autre part, comme nous le verrons par la suite, à partir de 550°C aucun phénomène nouveau n'apparaît. Il ne nous a donc pas semblé nécessaire de poursuivre les expériences au delà de cette limite en utilisant un tube laboratoire en silice par exemple.

REMY (3) ayant remarqué qu'à 500°C l'action de l'ammoniac sur le chlorure de nickel donnait le nitrure Ni_3N pur, nous avons subdivisé le domaine de température exploré en deux intervalles : 600°C - 500°C , 500°C - 380°C, et étudié les produits obtenus dans chacun de ceux-ci ; nous avons consacré un paragraphe à l'étude du comportement du système au voisinage de 500°C.

I - ACTION DE L'AMMONIAC SUR LE CHLORURE DE NICKEL ENTRE 600°C et 500°C.

L'appareillage utilisé est décrit en détail dans le chapitre III. Toutes nos expériences ont été faites en régime dynamique, c'est-à-dire sous courant d'ammoniac (p = 760 torrs) ; le débit est de 0,5 l/heure et le temps de passage de 4 h. 30 ; le poids de chlorure de départ est de 1 g.

Nous avons opéré à trois températures : 600°C - 550°C et 525°C. Dans les trois cas, nous notons une sublimation de chlorure d'ammonium et un dégagement d'azote. Le produit final est noir.

Les composés obtenus à 600°C et 550°C donnent le même spectre de rayons X, alors que le produit obtenu à 525°C donne un spectre différent où nous retrouvons cependant les raies des spectres obtenus à 600°C et 550°C.

d Å	I/I_1	hkl
2,04	10	111
1,76	9	200
1,245	8	220

Tableau IX.

d Å	I/I_1	Nature
2,31	9	Ni_3N
2,15	9	Ni_3N
2,04	10	Ni_3N-Ni
1,76	7	Ni
1,578	8	Ni_3N
1,335	8	Ni_3N
1,246	6	Ni
1,218	7	Ni_3N

Tableau X.

d Å	I/I_1	hkl
2,034	100	111
1,762	42	200
1,246	21	220
1,0624	20	311
1,0172	7	222

Tableau XI.

d Å	I/I_1	hkl
2,311	30	100
2,144	30	002
2,035	100	101
1,576	50	102
1,333	80	110
1,219	80	103
1,155	10	200
1,133	80	112
1,115	80	201
1,076	30	004
1,018	50	202

Tableau XII.

Sur le tableau IX nous avons représenté les spectres des produits obtenus à 600°C et 550°C, et sur le tableau X le spectre du produit obtenu à 525°C. Les tableaux XI et XII donnent les spectres de référence du nickel (41) et du nitrure de nickel Ni_3N (31).

L'examen des spectres ne prête à aucune confusion :

- le produit obtenu à 600°C et 550°C est du nickel pur. Si nous n'avons pu observer toutes les raies, cela provient de ce que la chambre de diffraction utilisée ne nous permet pas d'observer les raies correspondant aux distances interréticulaires inférieures à 1,20 Å.

- au contraire, le produit obtenu à 525°C est un mélange de nickel et de nitrure de nickel Ni_3N.

A une température voisine ou supérieure de 550°C, le bilan réactionnel s'écrirait donc :

$$3\ NiCl_2 + 8\ NH_3 \longrightarrow 3\ Ni + 6\ NH_4Cl + N_2$$

Il nous a semblé intéressant de voir si cette réaction est effectivement possible et à partir de quelle température elle peut avoir lieu. Pour cela, calculons son enthalpie libre réactionnelle standard ΔG° à partir de la formule simplifiée de HELMOLTZ, et traçons sa variation en fonction de la température :

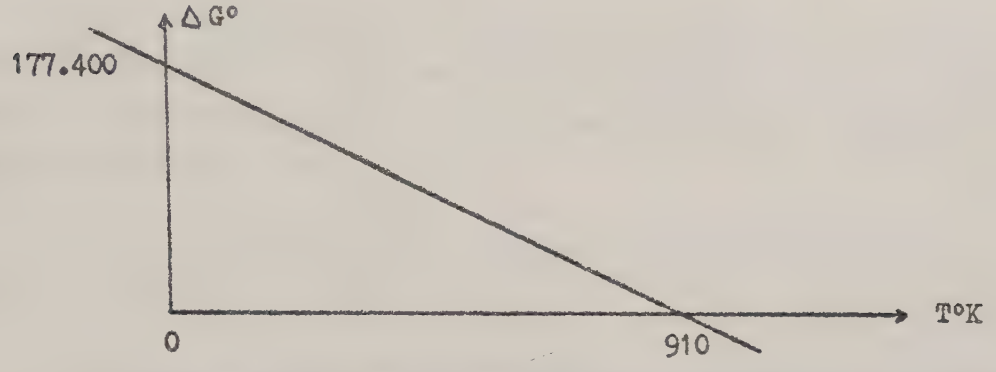
$$\Delta G^\circ = \Delta H_o^\circ - T\ \Delta S_o^\circ$$

Le calcul de ΔH_o° et ΔS_o° est immédiat à partir des données du tableau suivant :

Substance	$-\Delta H_{298}$ Kcal/mole		S_{298} cal deg^{-1} $mole^{-1}$	
$NiCl_2$	73,0	(22), (23)	23,35	(21), (22)
NH_3	11,0	(24)	45,97	(21)
Ni	0		7,12	(21)
NH_4Cl s	64,6	(25)	23,34	(25)
N_2	0		45,77	(21)

$L_S NH_4Cl$ = 43.000 cal/mole (26).

On obtient : $\Delta G^\circ = 177.400 - 193,46\ T$. dont les variations sont représentées ci-dessous :



Nous voyons bien que la réaction est facilitée par une élèvation de température et qu'en particulier ΔG° s'annule pour $T = 910^\circ K$ soit 637°C.

Bien entendu, cette valeur ne donne qu'une indication grossière sur la température de début de réaction. Si l'on voulait calculer d'une façon plus précise cette température, il serait alors nécessaire d'utiliser la loi d'action de masse qui s'écrit sous la forme :

$$\frac{(P_{N_2}) \times (P_{NH_4Cl})^6}{(P_{NH_3})^8} = K_P$$

avec $RT \log K_P = -\Delta G^\circ$

et de se fixer des pressions partielles en azote et chlorure d'ammonium suffisamment petites. C'est ainsi que par exemple :

Si $\text{Log } K_P = 0$, la température sera égale à 637°C,

Si $\text{Log } K_P = -2$, la température sera égale à 606,2°C,

Et si $\text{Log } K_P = -3$, la température sera égale à 583°C.

Il est d'ailleurs difficile d'être plus précis puisque dans les conditions opératoires, il est illusoire de penser que l'équilibre puisse-être atteint.

Propriétés du nickel obtenu à une température supérieure ou égale à 550°C :

C'est une poudre noire. Son spectre est identique au spectre de référence. Rappelons à ce sujet que le nickel cristallise dans le système cubique faces centrées, l'arête du cube élémentaire étant de 3,5238 Å et le nombre de motifs égal à 4.

La dimension des cristaux, évaluée au microscope électronique, est comprise entre 0,2 μ et 0,5 μ .

La densité du nickel obtenu, mesurée par pycnométrie, varie de 4 g/cm^3 à 6 g/cm^3. Ce résultat, bien différent de la valeur admise pour la masse volumique du nickel sous forme compacte, 8,90 g/cm^3, provient de la faible dimension des cristallites. Il est dans ces conditions, extrêmement difficile de dégazer complètement la poudre et l'on obtient toujours un résultat erroné par défaut. (42),(43).

La surface spécifique mesurée par la méthode BET (voir chapitre III), est de 17 m^2/g ; c'est une grande surface spécifique : à titre de comparaison , nous avons mesuré la surface spécifique d'un nickel commercial "Nickel en poudre - Prolabo - réf. 25.821" et trouvé 1 m^2/g.

Nous avons aussi relevé quelques valeurs données par différents auteurs pour divers échantillons ; ainsi :

- nickel déposé sur cathode 3 à 10 m^2/g (27)
- catalyseur nickel-bore 25 m^2/g (28)
- nickel obtenu à partir de l'oxalate 2,45 à 3,2 m^2/g (29)
- nickel obtenu à partir du formiate 3,2 m^2/g (29)
- nickel obtenu par décomposition du nickel carbonyle. 0,86 m^2/g. (30).

Nous avons donc par cette méthode, préparé du nickel très pur, de grande surface spécifique, qui pourrait éventuellement constituer un catalyseur intéressant.

Ces premiers résultats peuvent être résumés ainsi :

- L'action de l'ammoniac sur le chlorure de nickel anhydre conduit, à des températures supérieures à 550°C, au nickel ; ce dernier est très pulvérulent et possède une grande surface spécifique.

Entre 500°C et 550°C, nous obtenons un mélange de nickel et de nitrure de nickel Ni_3N ; pour un temps de réaction donné, les proportions relatives des deux corps varient en fonction de la température.

II - ACTION DE L'AMMONIAC SUR LE CHLORURE DE NICKEL ANHYDRE A 500°C.

Nous avons opéré avec le même débit d'ammoniac (0,5 l/heure), la même quantité de chlorure de départ (1 g) ; là aussi, nous observons une sublimation de chlorure d'ammonium et un dégagement d'azote.

Le résultat dépend du temps de passage de l'ammoniac : nous obtenons :

- tantôt le nitrure Ni_3N pur (temps de réaction 5 h.)
- tantôt un mélange de nitrure Ni_3N et d'une autre phase φ. (temps de réaction inférieur à 5 h.).

Nous allons d'abord nous placer dans le premier cas, décrire le nitrure Ni_3N obtenu et ses propriétés pour envisager ensuite l'étude de la phase φ.

1) - Quelques propriétés du nitrure Ni_3N :

Son spectre de rayons X est le suivant :

d Å	I/I	h k l
2,31	9	1 0 0
2,15	9	0 0 2
2,04	10	1 0 1
1,578	8	1 0 2
1,335	8	1 1 0
1,218	7	1 0 3

Il est identique à celui donné par JUZA et SACHZE (31) . Le produit obtenu serait donc le nitrure Ni_3N.

C'est une poudre noir vif, insoluble dans l'eau, les acides dilués et les bases diluées ; soluble dans les bases concentrées (10 N) et les acides concentrés (6 N).

Les dosages d'azote sur le composé Ni_3N varient d'une préparation à une autre : nous obtenons des résultats s'étalant entre 2 % et 7 % d'azote. (Teneur théorique de Ni_3N en azote : 7,36 %).

Ce résultat, comme nous l'avons déjà dit, est tout-à-fait conforme aux données de la bibliographie (15), (12). Ni_3N est un composé interstitiel : nous le désignerons à partir de maintenant par Ni_3N_{1-x}, x désignant le défaut d'azote.

La non stéchiométricité de Ni_3N_{1-x} ne se remarque pas sur les spectres de rayons X par une variation des paramètres : l'erreur commise sur la lecture des clichés est de l'ordre de cette variation.

Par chauffage à l'air de Ni_3N_{1-x} nous obtenons l'oxyde de nickel NiO.

Par chauffage sous vide, Ni_3N_{1-x} se décompose vers 580°C en donnant le nickel suivant la réaction :

$$Ni_3N_{1-x} \longrightarrow 3\,Ni + \frac{1-x}{2}\,N_2$$

La mesure par pycnométrie de la densité d'un composé renfermant 2,2 % d'azote conduit à 7,57 g/cm^3 alors que la valeur théorique correspondante obtenue par un calcul simple et que nous avons jugé inutile de reproduire est de 7,50 g/cm^3.

La mesure de la surface spécifique du nitrure Ni_3N_{1-x}, par la méthode BET donne 15 m^2/g environ.

Le spectre infra-rouge représenté sur la figure 6, ne présente aucune bande caractéristique entre 400 et 4000 cm^{-1}.

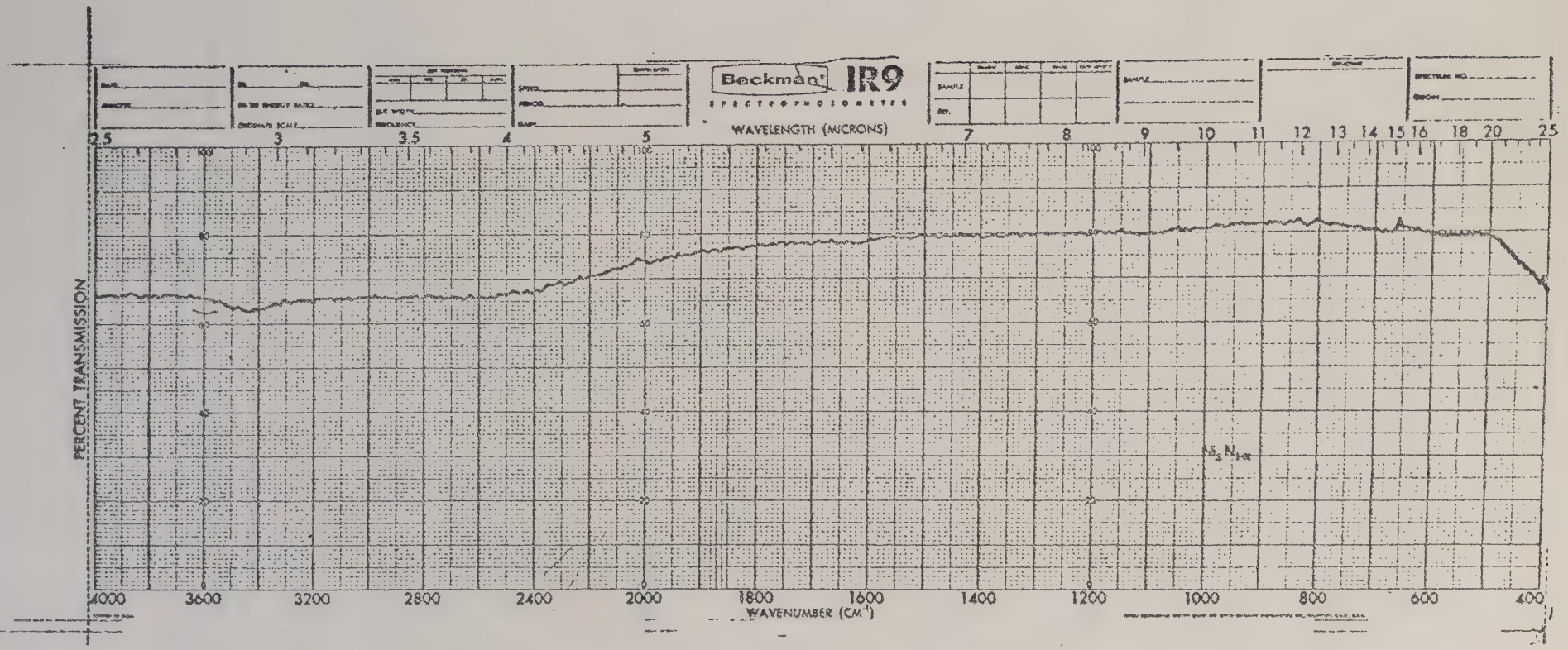

Beckman IR9
SPECTROPHOTOMETER
WAVELENGTH (MICRONS)
2.5
3
3.5
4
5
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
18
20
25
PERCENT TRANSMISSION
100
90
80
70
60
50
40
30
20
0
4000
3600
3200
2800
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
WAVENUMBER (CM⁻¹)

Fig. 6

2° - Essai d'isolement et nature de la phase φ :

Nous avons obtenu la phase φ par deux méthodes différentes :

- soit, comme nous l'avons vu, lorsque le temps de passage de l'ammoniac sur le chlorure de nickel à 500°C n'est pas suffisant : dans ce cas nous serions tentés de croire que φ est du chlorure de nickel en excès. Il n'en est cependant rien comme le montrent l'étude du cliché de rayons X et l'analyse chimique du produit résultant de la réaction qui ne contient aucune trace de chlorure.

- soit par recuit sous vide du nitrure Ni_3N_{1-x} pur : nous avons fait des recuits sous vide à différentes températures et pendant des temps variables :

100°C
120°C
190°C
220°C } de trois heures à dix heures.
340°C
400°C
450°C

la phase φ apparaît dans tous les cas, mais sa proportion est plus grande aux températures inférieures à 300°C.

Comme nous l'avons déjà signalé, BERNIER (15) avait émis l'hypothèse de l'existence d'un nitrure cubique faces centrées qu'il n'a jamais obtenu pur mais toujours mélangé au nitrure Ni_3N ; il attribue à ce nitrure une formule limite Ni_4N, se basant pour cela sur les deux faits suivants :

- similitude avec le nitrure de fer Fe_4N,
- similitude des courbes thermomagnétiques obtenues pour les mélanges de carbures de nickel : Ni_3C - Ni_4C et de nitrures de nickel : Ni_3N - φ.

Signalons par ailleurs que l'auteur ne donne aucune raie du cliché de rayons X de cette phase.

C'est de cette opinion que nous allons discuter : supposons que la phase φ soit effectivement un nitrure de formule Ni_4N, le passage du nitrure Ni_3N stéchiométrique à la phase Ni_4N devrait s'effectuer suivant l'équation :

$$4\ Ni_3N \longrightarrow 3\ Ni_4N + 1/2\ N_2$$

Or, par un montage approprié, nous ne décelons aucun dégagement d'azote ; cela pourrait peut-être s'expliquer par une modification de la teneur en azote de la solution solide Ni_3N_{1-x} ; il y aurait alors enrichissement en azote de cette phase en même temps qu'apparition de la phase nouvelle Ni_4N, sans qu'à aucun moment on observe un dégagement d'azote. La réaction s'écrirait alors :

$$a\ Ni_3N_{1-x} \longrightarrow b\ Ni_4N + \frac{(3a - 4b)}{3}\ Ni_3N_{\frac{3(a(1-x) - b)}{3a - 4b}}$$

La discussion mathématique de cette équation nous donne la condition suivante, en admettant que $(1-x)$ soit compris entre 0 et 1 :

$$0 < \frac{3\,(a\,(1-x) - b)}{3a - 4b} < 1 \qquad \text{d'où} \qquad a\,(1-x) > b$$

Cette condition pourrait toujours être réalisée ; il est impossible d'éliminer à priori cette hypothèse.

D'autre part, BERNIER affirme que l'hydrogénation du nitrure Ni_3N, conduit au nitrure Ni_4N ; l'équation de réaction, en admettant que les nitrures soient stéchiométriques, s'écrirait alors :

$$4\ Ni_3N + 3/2\ H_2 \longrightarrow 3\ Ni_4N + NH_3$$

Nous avons tenté d'hydrogéner le nitrure Ni_3N_{1-x} à différentes températures et pendant des temps variables :

à 155°C pendant 3 h. - 10 h. - 34 h. - 130 h.

à 250°C pendant 6 h.

à 350°C pendant 6 h.

Nous arrivons toujours à un mélange de la phase φ et du nitrure Ni_3N_{1-x} ; le plus fort pourcentage de φ est obtenu à 155°C pendant 10 h., et correspond d'après les spectres de rayons X à 10 % en φ. Aucune trace de dégagement d'ammoniac n'est mise en évidence par le réactif de NESSLER : l'hydrogène n'a donc joué apparamment aucun rôle, et l'opération n'a été qu'un recuit.

Sans pouvoir être absolument affirmatif, il nous semble donc peu vraisemblable que la phase φ corresponde à la formule Ni_4N. Nous avons donc été amené à envisager une seconde hypothèse que nous exposerons ci-dessous. La phase φ est une phase cubique ; nous pouvons indexer ses raies de diffraction dans le système cubique faces centrées ou dans le système cubique centré, et c. avec la même précision comme le montrent les tableaux ci-dessous.

Le tableau XIII correspond à une indexation dans le système cubique faces centrées et le tableau XIV, à une indexation dans le système cubique centré ; quant au tableau XV, il représente le spectre du nitrure Cd_3N_2, donné par JUZA et HAHN (40).

d Å	h k l
5,8	1 1 1
2,95	2 2 2
2,70	
2,48	4 0 0
1,73	5 3 1
1,66	600-442
1,42	711-551

a_o = 10,07 Å

Tableau XIII

d Å	h k l
5,8	2 0 0
2,95	3 2 1
2,70	4 0 0
2,48	4 2 0
1,73	6 2 0
1,66	6 2 2
1,42	

a_o = 10,95 Å

Tableau XIV

d Å	I/I_1	h k l
2,882	80	3 2 1
2,696	100	4 0 0
2,296	80	3 3 2
1,904	100	4 4 0
1,748	10	611-532
1,662	50	5 4 1
1,557	30	4 4 4
1,468	80	721-638-552
1,416	30	
1,372	80	732-651

a_o = 10,79 Å

Tableau XV

Nous avons remarqué que les distances interréticulaires obtenues pour la phase φ sont voisines de celles de Cd_3N_2 et nous avons donc été amenés à attribuer à la phase φ la formule Ni_3N_2.

Admettons donc cette hypothèse et voyons comment il serait possible d'interprèter les deux modes de génération que nous avons décrits précédemment :

- Dans le premier type de manipulations, Ni_3N_2 apparaît comme une phase intermédiaire au cours de la formation de Ni_3N_{1-X} :

l'équation de réaction serait :

$$Ni_3N_2 \longrightarrow Ni_3N_{1-x} + \frac{(1+x)}{2} N_2 \qquad (1)$$

Il est malheureusement impossible ou tout au moins très difficile de mettre en évidence l'azote dégagé en très faible quantité dans la nacelle réactionnelle. En effet, comme nous l'avons vu à l'occasion des mesures de densité et de surface spécifique, l'azote formé peut-être totalement adsorbé sur les solutions solides.

Nous avons pensé alors que la réaction inverse serait peut-être possible. Nous avons effectué la nitruration de Ni_3N_{1-x} sous courant d'azote, désoxygéné par passage dans un four à cuivre porté à 600°C, à différentes températures et pendant des temps variables :

100°C	3 h. à 6 h.
200°C	3 h. à 10 h.
300°C	4 h. à 6 h.
400°C	4 h. à 8 h.

Nous arrivons toujours à un mélange de Ni_3N_{1-x} et de Ψ .

- Dans le second type, il apparaît comme l'aboutissement d'une évolution du nitrure Ni_3N_{1-x} . L'équation de réaction s'écrirait :

$$a\ Ni_3N_{1-x} \longrightarrow b\ Ni_3N_2 + (a-b)\ Ni_3N \ \frac{(a(1-x)-2\ b)}{a-b} \qquad (2)$$

Nous avons une modification de la teneur en azote de la solution solide Ni_3N_{1-x} ; il y aurait appauvrissement en azote de cette phase en même temps qu'apparition de la phase nouvelle Ni_3N_2 ; en prenant par exemple pour pourcentage de Ψ 10 %, pour nitrure de départ $Ni_3N_{0,29}$ (équivalent à 2,2 % d'azote), la solution solide finale aurait pour formule $Ni_3N_{0,11}$.

L'hypothèse de l'existence de Ni_3N_2 n'est donc pas en contradiction avec les faits observés ; mais ces faits ne nous apportent pas une preuve indiscutable . Cette preuve nous a été fournie par une étude de l'action de l'eau sur le mélange réactionnel renfermant φ .

Nous avons vu que le nitrure Ni_3N_{1-x} n'était pas hydrolysable ; par contre les nitrures de la forme M_3N_2 (Cd_3N_2, Zn_3N_2,...) le sont aisément avec formation d'ammoniaque.

Nous avons donc soumis deux produits, l'un ne contenant que Ni_3N_{1-x} pur, l'autre un mélange de Ni_3N_{1-x} et φ , à l'hydrolyse, et ce, dans les mêmes conditions (mêmes poids d'essai, même quantité d'eau ajoutée, même nombre de gouttes de réactif de NESSLER ajouté) . Dans le premier cas aucune coloration n'apparaît ; dans le second cas nous obtenons le précipité rouge caractéristique de l'ion NH_4^+. L'équation de réaction serait la suivante :

$$Ni_3N_2 + 8\,H_2O \longrightarrow 3\,Ni(OH)_2 + 2\,NH_4OH$$

D'après ce que nous venons de voir, par passage d'un courant d'ammoniac sur du chlorure de nickel anhydre à 500°C nous avons formation de nitrure de nickel Ni_3N_{1-x} ; intermédiairement nous avons mis en évidence la formation d'une phase φ qui serait le nitrure Ni_3N_2.

Il ne serait pas déraisonnable d'admettre que Ni_3N_2 est effectivement une étape intermédiaire au cours de la formation de Ni_3N_{1-x}, c'est bien ce que montrent les expériences faites ; il semble par contre beaucoup plus difficile d'expliquer comment il peut se faire que Ni_3N_2 puisse apparaître aussi comme une phase ultime de l'évolution de Ni_3N_{1-x} par recuit sous vide. Cette apparente anomalie provient peut-être du fait que dans le premier cas les réactions ont lieu sous courant d'ammoniac alors que dans le second cas, l'évolution se fait sous vide. Il serait nécessaire de compléter les études faites dans ce sens.

Les réactions successives vraisemblables seraient :

$$3\ NiCl_2 + 8\ NH_3 \longrightarrow Ni_3N_2 + 6\ NH_4Cl$$

$$Ni_3N_2 \longrightarrow Ni_3N_{1-x} + \frac{(1+x)}{2}\ N_2$$

la réaction globale s'écrivant :

$$3\ NiCl_2 + 8\ NH_3 \longrightarrow Ni_3N_{1-x} + 6\ NH_4Cl + \frac{(1+x)}{2}\ N_2$$

III - ACTION DE L'AMMONIAC SUR LE CHLORURE DE NICKEL ENTRE 380°C et 500°C.

Le montage est le même que celui utilisé précédemment. Le temps de réaction et le poids de chlorure anhydre de départ sont inchangés ; seul le débit d'ammoniac est variable. Deux séries d'expériences ont été successivement envisagées :

- la première avec un débit d'ammoniac très lent : 0,1 l/heure,
- la seconde avec un débit plus rapide : 0,5 l/heure.

Les produits obtenus sont jaunes ou gris-noir, et ceci indépendamment du débit d'ammoniac. Lorsque ce dernier est de 0,1 l/heure, nous ne notons aucun dégagement d'azote ; par contre, lorsqu'il est de 0,5 l/heure, il y a dégagement d'azote pour les températures supérieures à 460°C. Dans tous les cas, du chlorure d'ammonium se sublime.

Les résultats des dosages de chlorures et d'azote dans les résidus de réaction ne sont pas reproductibles, que ce soit pour les mélanges obtenus dans les mêmes conditions ou pour un même mélange. Les écarts relatifs peuvent atteindre 20 % . Il est vraisemblable que cela est dû au fait que la réaction se fait d'une façon hétérogène, la grosseur des grains jouant un rôle important.

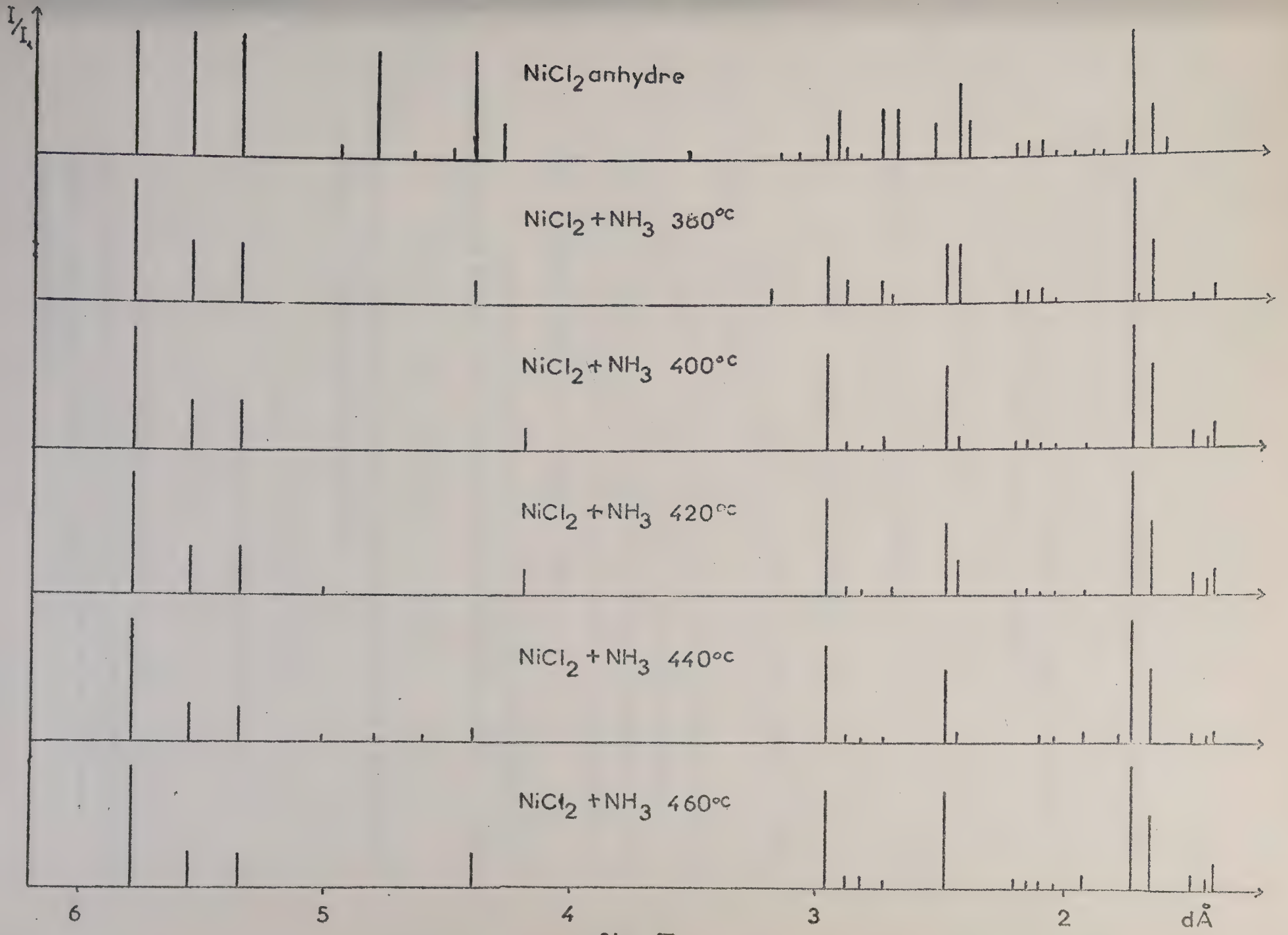
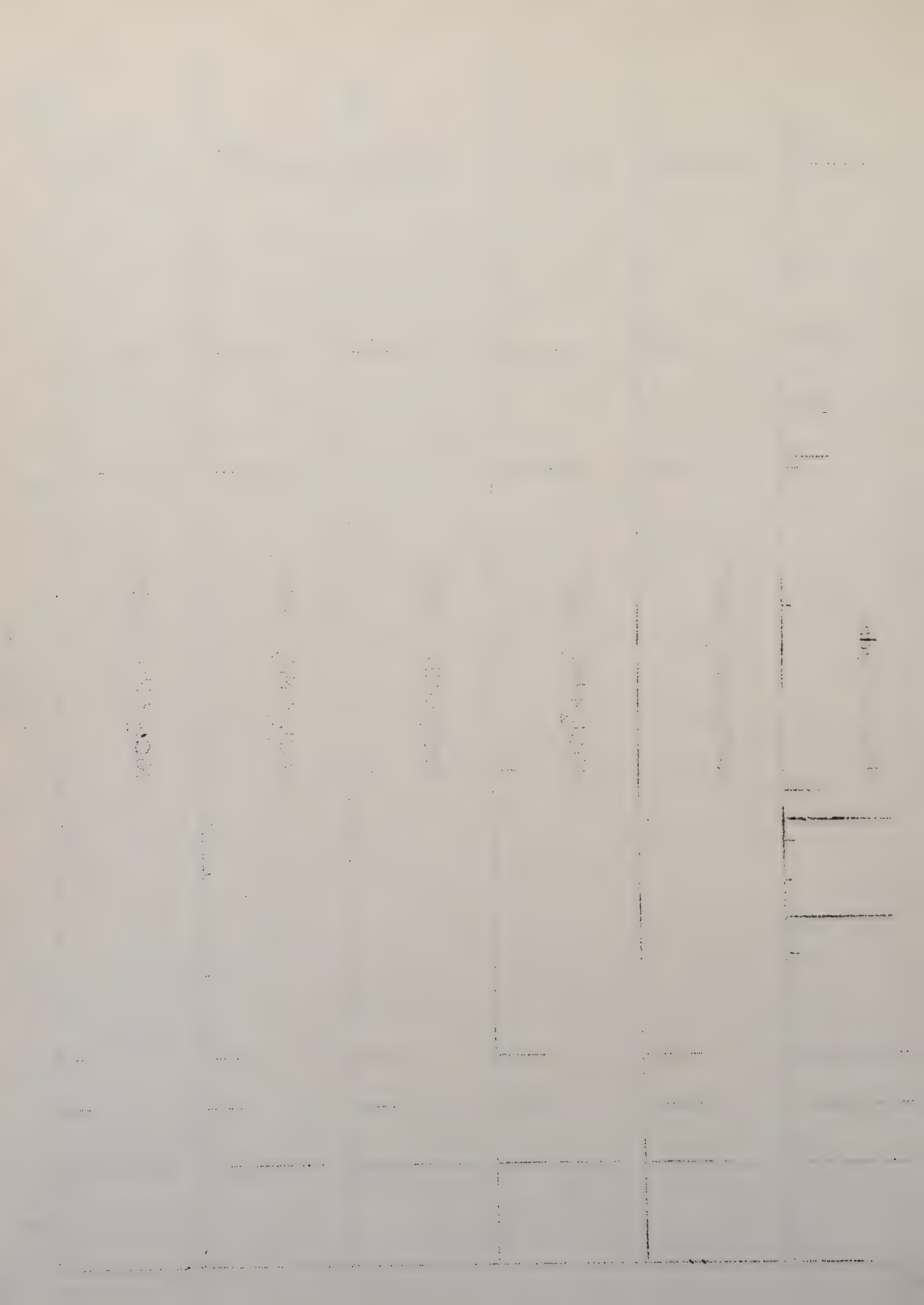

I/I1
NiCl2 anhydre
NiCl2 + NH3 380°c
NiCl2 + NH3 400°c
NiCl2 + NH3 420°c
NiCl2 + NH3 440°c
NiCl2 + NH3 460°c
6
5
4
3
2
dÅ

fig. 7



Les teneurs en chlorures et en azote des mélanges obtenus varient dans les limites suivantes :

- de 40 % à 50 % pour les chlorures (la teneur en chlorures du chlorure de nickel anhydre est de 54,39 %.)
- de 2 % à 8 % pour l'azote.

Voyons plus en détail les expériences réalisées :

1° - Débit d'ammoniac lent (0,1 l/heure) :

Le domaine 380°C - 500°C a été exploré de 20°C en 20°C. Le temps de réaction est maintenu à 4 h. 30 mn.

Les spectres de diffraction aux rayons X des mélanges obtenus sont toujours voisins ; les intensités relatives de certaines raies varient de façon assez importante ; nous n'observons pas les raies du nitrure ; celles du chlorure de nickel sont toujours présentes mais il apparaît quelques raies supplémentaires comme le montre la figure 7.

Nous remarquons que l'intensité des raies de $NiCl_2$ diminue quand on passe de 380°C à 500°C. L'intensité des raies non attribuables à $NiCl_2$:

2,48 Å ; 1,49 Å ; 1,435 Å ; 1,415 Å

croît avec la température de réaction. Enfin quelques raies n'apparaissent que dans un certain domaine de température :

4,20 Å entre 400°C et 420°C,
5,1 Å entre 420°C et 440°C,
1,75 Å, 1,78 Å à 440°C.

Les spectres d'absorption infra-rouge semblent indépendants, au moins qualitativement, de la température. Nous donnons en exemple celui du produit obtenu à 400°C (figure 8) sur lequel nous notons les bandes d'absorption suivantes :

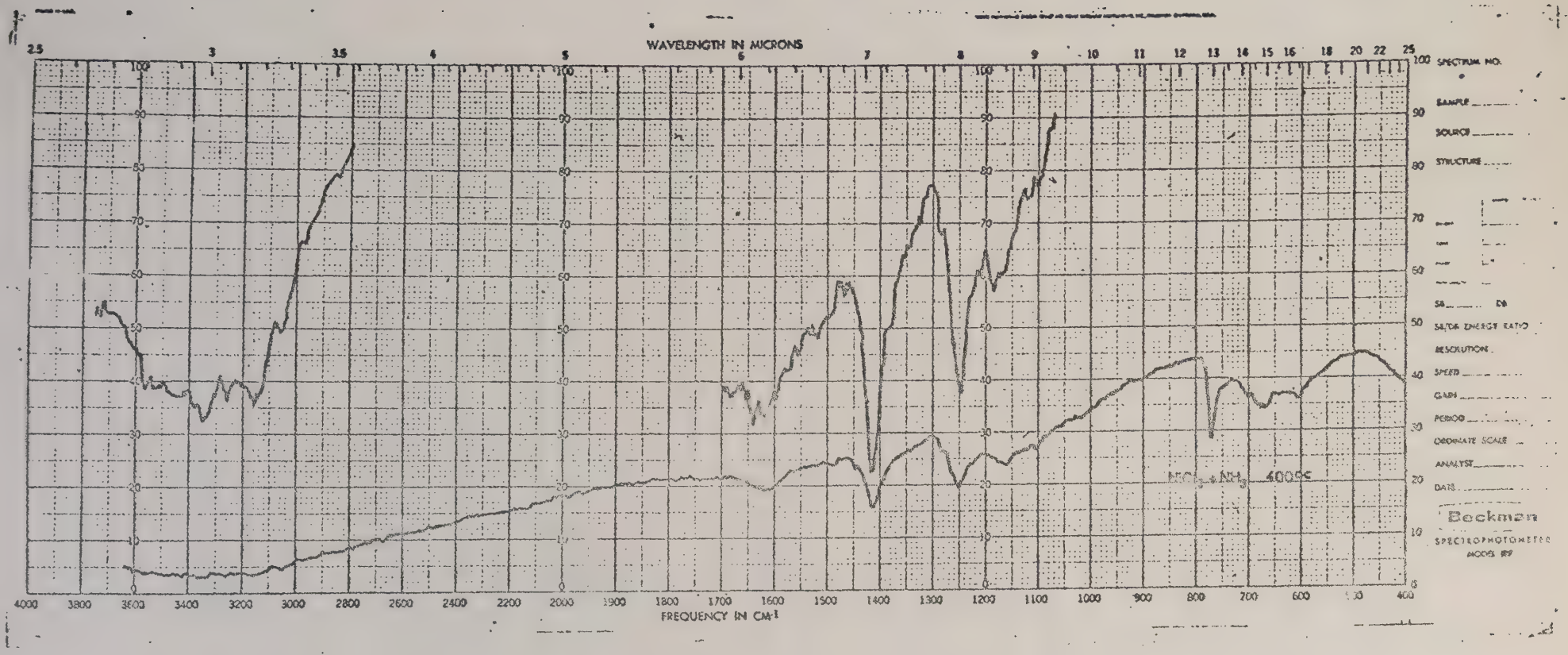

WAVELENGTH IN MICRONS
2.5
3
3.5
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
18
20
22
25
FREQUENCY IN CM-1
4000
3800
3600
3400
3200
3000
2800
2600
2400
2200
2000
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
SPECTRUM NO.
SAMPLE
SOURCE
STRUCTURE
SA
DB
SA/DB ENERGY RATIO
RESOLUTION
SPEED
GAIN
PERIOD
ORDINATE SCALE
ANALYST
DATE
Beckman
SPECTROPHOTOMETER
MODEL IR9

fig.8

672 - 700 - 765 - 1170 - 1245 - 1415 - 1620 - 3160 - 3260 - 3350 cm^{-1}.

Nous reviendrons par la suite sur l'interprètation de ces résultats.

2° - Débit d'ammoniac plus rapide (0,5 l/heure) :

Nous avons exploré le domaine 380°C - 500°C de 40°C en 40°C. A partir de 460°C nous notons un dégagement d'azote.

Les spectres de diffraction aux rayons X des substrats obtenus à 380°C et 420°C sont voisins de ceux obtenus par réaction avec un plus faible débit d'ammoniac ; par contre, le spectre du produit obtenu à 460°C, renferme, en plus de quelques raies des spectres précédents, les raies du nitrure. Ni_3N_{1-x} (tableau XVI et figure 9); à 500°C, nous avons le spectre du nitrure.

Les spectres d'absorption infra-rouge sont voisins de ceux donnés précédemment et présentent les mêmes bandes caractéristiques.

3° - Interprètation des résultats :

D'après l'étude des spectres de rayons X, nous pouvons affirmer :

- que sous faible débit, la réaction de l'ammoniac sur le chlorure de nickel anhydre entre 380°C et 500°C n'est pas complète et n'aboutit pas au nitrure Ni_3N_{1-x}. Il apparaît des raies supplémentaires dans le spectre qui sont peut-être l'indice de phases nouvelles, en particulier l'une d'entre elles semblerait se former vers 480°C - 500°C, et une autre vers 420°C - 440°C.

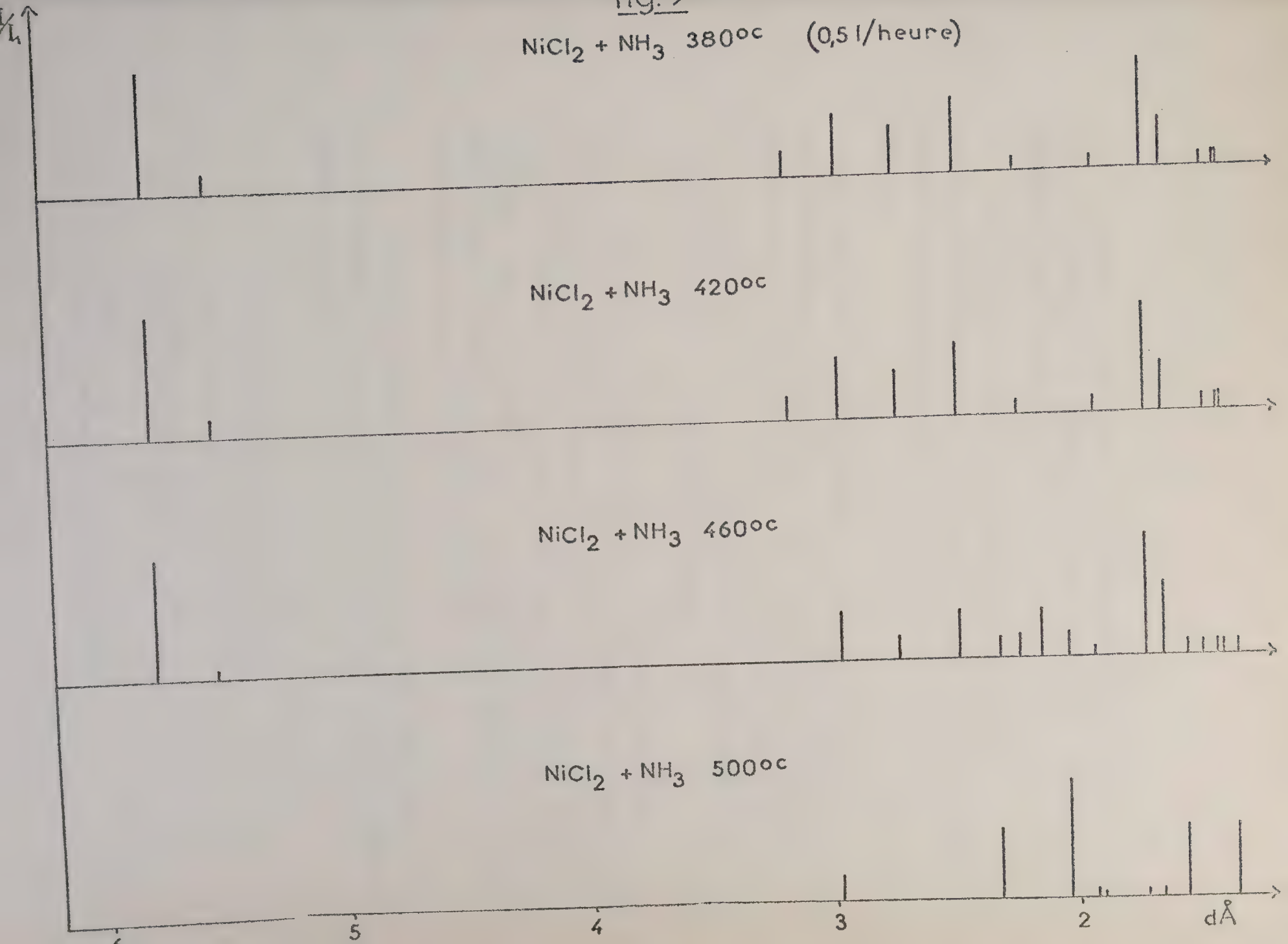
- que sous un débit d'ammoniac plus rapide , ces phases nouvelles se formeraient toujours, mais à partir de 460°C il y aurait apparition du nitrure Ni_3N_{1-x} dont la présence est liée au dégagement d'azote.

$NiCl_2$ + NH_3 460°C - Débit d'ammoniac 0,5 l/heure.

d Å	I/I_1	Attributions
5,78	10	$NiCl_2$
5,55	f	$NiCl_2$
2,96	4	$NiCl_2$
2,73	2	$NiCl_2$
2,48	4	
2,32	2	Ni_3N
2,24	2	
2,15	4	Ni_3N
2,04	4	Ni_3N
1,93	ff	
1,735	10	$NiCl_2$
1,66	5	$NiCl_2$
1,575	1	Ni_3N
1,495	1	
1,445	2	
1,42	2	
1,37	1	Ni_3N

Tableau XVI.

fig. 9


I/I1
NiCl2 + NH3 380°c (0,5 l/heure)
NiCl2 + NH3 420°c
NiCl2 + NH3 460°c
NiCl2 + NH3 500°c
5
4
3
2
dÅ

Toutefois, le petit nombre de raies nouvelles, leur faible intensité, ne permettent pas d'être très affirmatif. Une étude expérimentale complémentaire serait nécessaire.

Si l'examen des spectres de rayons X ne permet pas d'être catégorique sur l'existence des phases nouvelles intermédiaires, l'étude des spectres infra-rouge va nous permettre d'aboutir à des conclusions plus positives.

REMY, ayant obtenu d'intéressants résultats, en comparant les spectres des ammines de $CdCl_2$ et $NiCl_2$, avec ceux des amidohalogénures de mercure, nous avons tenté d'utiliser la même technique afin d'identifier les pics d'absorption observés. Nous avons pour cela, comparé systématiquement, les spectres obtenus avec ceux des amidohalogénures, iminohalogénures de mercure II et halogénures de dimercure II ammonium.

Cette comparaison permet d'affirmer que la plupart des bandes sauf celles situées à : 700 - 765 - 3160 cm^{-1} sont attribuables au groupement-NH_2 d'un amidohalogénure, comme le montrent les résultats du tableau XVII donné par BRODERSEN et BECHER (44). Il est donc vraisemblable que le substrat renferme les groupements - NH_2. Sur le tableau XVII, nous remarquons également que l'imino-bromure de mercure présente une bande d'absorption à 3096 cm^{-1}. Nous avons donc pensé attribuer la bande 3160 cm^{-1} aux groupements - NH.

Les bandes se trouvant à 700 cm^{-1} pourraient être attribuables à une liaison Ni-N : en effet, dans le cas des bromure et iodure de dimercuré II ammonium, nous avons les bandes suivantes :

	ν_{as} cm^{-1}	ν_{s} cm^{-1}
Hg_2NBr	730	665
Hg_2NI	680	630

(44)

Substance	groupement ou liaison	ν_{as}	ν_{as} ou ν_{s}	ν_{s}	δ_{as}	δ_{s}	γ	ζ	ρ
$HgNH_2Cl$ (orthorhombique)	$>N<^{H}_{H}$		3165			1540	1282	1020	668
$HgNH_2Br$ (orthorhombique)	$>N<^{H}_{H}$		3200			1532	1267	1008	648
$HgNH_2Br$ (cubique)	$>N<^{H}_{H}$	3258		3195		1500	1260	952	628
Hg_2NHBr_2	$\geq N-H$			3096	1026				

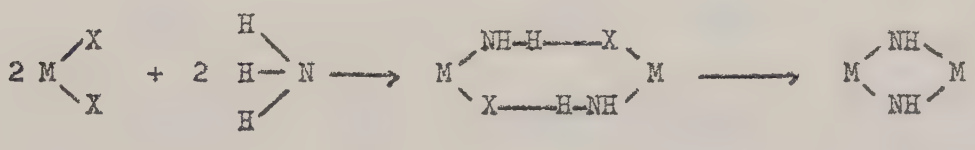
Tableau XVII.

Substance	$\nu_{as}NH_2$	ν_{as} ou $\nu_{s}NH_2$	$\nu_{s}NH$	$\delta_{as}NH$	$\delta_{s}NH_2$	γNH_2	ζNH_3	ρNH_2
$NiCl_2 + NH_3$	3350	3260	3160		1620	1245	1170	672
$CdCl_2 + NH_3$	3340	3255	3150		1595	1220	1200	670

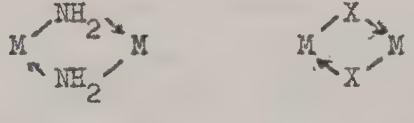
Bandes observées dans $NiCl_2 + NH_3$ et $CdCl_2 + NH_3$ et attribuables à

$NiNH_2Cl$, Ni_2NHCl_2 et $CdNH_2Cl$, Cd_2NHCl_2.

Il est donc normal de penser que le produit complexe résultant de l'action de l'ammoniac sur le chlorure de nickel renferme dans le domaine de température 380°C - 500°C outre $NiCl_2$ lui-même une certaine proportion de chlorure d'ammonium caractérisé par le pic d'absorption à 1415 cm^{-1}, des groupements $:-N\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$, des groupements $\rangle N-H$ et des groupements Ni - N, sans que l'on puisse pour autant affirmer que ces groupements appartiennent à des variétés moléculaires du type $MClNH_2$, M_2Cl_2NH ou M_2NCl.
En fait il s'agit plus probablement de substitutions et d'éliminations dans le réseau initial du chlorure de nickel. Nous aurions par exemple des réactions du type :



et même des enchaînements cycliques de la forme :



Des réactions de ce type ont été envisagées par divers auteurs, en particulier par EMELEUS (50) et FOWLES (55) à l'occasion de l'ammoniolyse de $TiCl_4$. On obtiendrait ainsi des polymères de degré de condensation plus ou moins important et dont l'hydrolyse est généralement difficile.

L'expérience nous a prouvé qu'effectivement ces composés s'hydrolysaient fort mal et renfermaient un insoluble important.

Il nous a semblé intéressant de conduire une étude parallèle à partir du bromure mercurique. En effet, dans ce cas tous les intermédiaires que nous envisageons pour le nickel sont connus et isolés.

Les études radiocristallographiques de $HgNH_2Br$, Hg_2NHBr_2, Hg_2NBr ont été faites par NJUSSEN et LIPSCOMB (45), RUDORFF et BRODERSEN (46) pour le premier corps, BRODERSEN (47) pour le deuxième, RUDORFF et BRODERSEN (47) pour le dernier.

Quant à leur étude spectroscopique infra-rouge, comme nous l'avons déjà dit, elle a été effectuée par BRODERSEN et BECHER (44). De plus, les réactions suivantes ont été mises en évidence pour le bromure mercurique (49) :

$$2\ HgBr_2 + 3\ NH_3 \longrightarrow Hg_2NHBr_2 + 2\ NH_4Br$$

$$HgBr_2 + 2\ NH_3 \longrightarrow HgNH_2Br + NH_4Br$$

$$Hg_2NHBr_2 + NH_3 \longrightarrow Hg_2NBr + NH_4Br$$

$$NH_3 + HgNH_2Br + HgBr_2 \longrightarrow Hg_2NHBr_2 + NH_4Br$$

Nous avons donc soumis le bromure mercurique aux mêmes traitements que le chlorure de nickel : passage d'un courant d'ammoniac à différentes températures : 200°C - 300°C - 400°C - 500°C. Nous recueillons soit un produit liquide qui cristallise à la sortie du four, soit un produit solide à l'intérieur du four, suivant que la température de réaction est supérieure ou inférieure à la température de fusion de $HgBr_2$ (238°C).

Les différents mélanges, exposés aux rayons X, donnent le même spectre de diffraction, représenté sur le tableau XVIII et sur lequel nous caractérisons les raies de l'amidobromure, de l'iminobromure, du bromure de dimercure II ammonium, du bromure d'ammonium et du bromure mercurique en excès ; cinq ou six raies n'ont pu être identifiées.

Les spectres d'absorption infra-rouge des résidus obtenus ne sont pas très nets (figure 10); nous obtenons les bandes suivantes :
725 - 1150 - 1250 - 1410 - 1610-massif entre 3100 et 3400 cm^{-1}.

$HgBr_2 + NH_3$

d Å	I/I$_1$	Attributions	d Å	I/I$_1$	Attributions
8,5	7		2,74	4	Hg_2NBr
7	7		2,64	1	$HgBr_2$ -
6,4	1		2,58	1	Hg_2NBr
6	4	Hg_2NHBr_2	2,47	1	
5,1	1	Hg_2NBr	2,44	9	$HgNH_2Br$ - NH_4Br -
4,95	1		2,25	1	$HgNH_2Br$ -
4,55	5		2,11	8	$HgNH_2Br$ -
4,44	1	$HgNH_2Nr$ -	2,06	1	$HgBr_2$ - $HgNH_2Br$ -
4,30	1	Hg_2NHBr_2 -	2,04	1	NH_4Br
4,22	5	$HgNH_2Br$ -	1,99	1	$HgNH_2Br$ - NH_4Br -
4	6	NH_4Br -	1,95	flou	$HgBr_2$ - $HgNHBr_2$ -
3,85	1	$HgBr_2$ -	1,93	flou	Hg_2NHBr_2
3,78	5		1,89	2	$HgNH_2Br$ -
3,36	4	$HgNH_2Br$	1,81	1	$HgNH_2Br$ - NH_4Br- Hg_2NBr
3,29	4	$HgBr_2$	1,79	1	$HgNH_2Br$
3,14	flou	Hg_2NBr	1,72	2	$HgNH_2Br$ - Hg_2NBr-
3,08	4	$HgNH_2Br$-Hg_2NHBr_2-	1,54	flou	$HgNH_2Br$-Hg_2NHBr_2- NH_4Br -
3	10	Hg_2NHBr_2	1,49	2	$HgNH_2Br$ -
2,99	10	Hg_2NBr	1,35	2	$HgNH_2Br$-Hg_2NHBr_2- NH_4Br

Tableau XVIII.

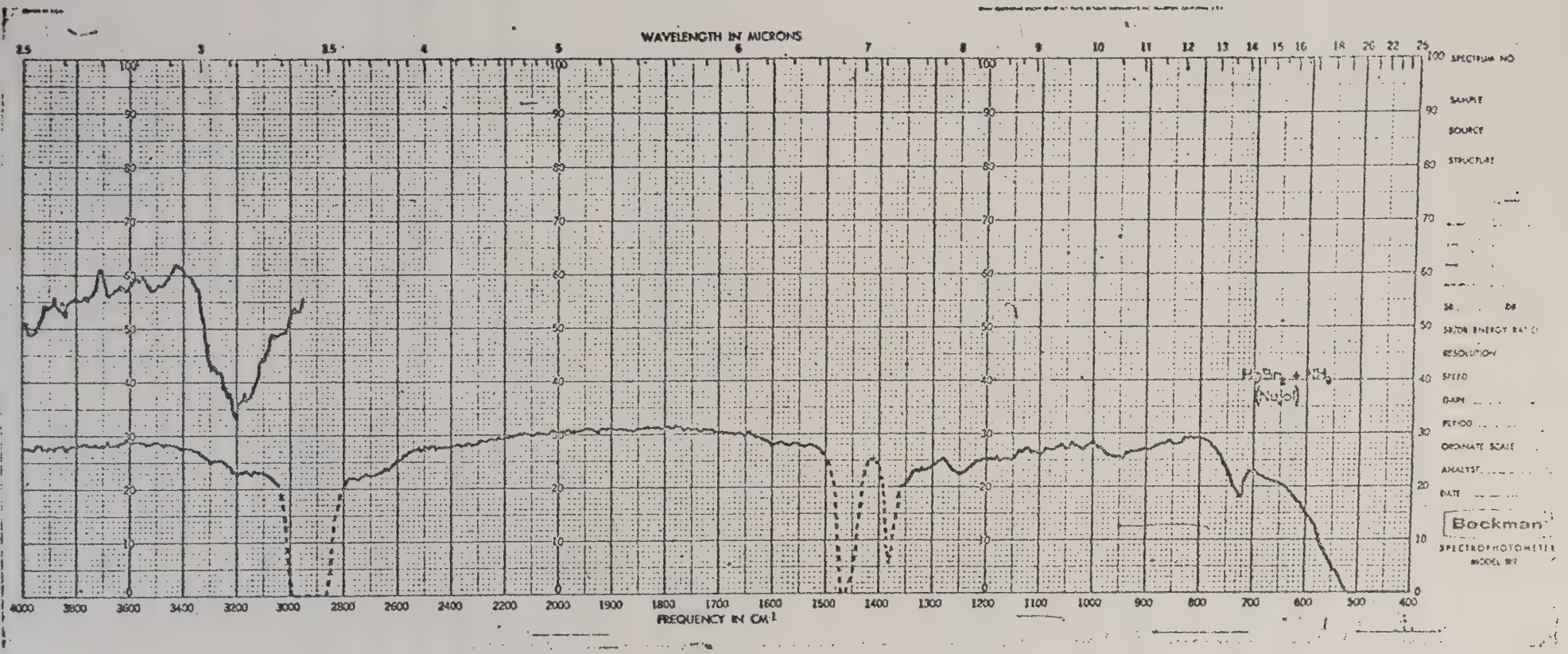

WAVELENGTH IN MICRONS
FREQUENCY IN CM-1
Beckman
SPECTROPHOTOMETER

Fig. 10

Les bandes 1150 - 1250 - 1610 - 3100 - 3400 cm^{-1} peuvent être attribuées au groupement $-N\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$ de l'amidobromure.

La bande 1410 cm^{-1} caractérise l'ion NH_4^+ provenant de NH_4Br.

La bande 725 cm^{-1} pourrait être attribuable à la vibration ν_{as} de Hg-N dans Hg_2NBr.

Ce résultat est dans une certaine mesure conforme à ce que nous attendions et justifie bien la formation de composés intermédiaires au cours de l'action de l'ammoniac sur le bromure mercurique, mais il ne peut être étendu sans précaution au cas du nickel : par analogie on s'attendrait en effet à une apparition nette et indiscutable de nouvelles phases, ce qui n'est pas le cas.

En conclusion, l'action de l'ammoniac sur le chlorure de nickel anhydre entre 380°C et 500°C conduit à un ensemble complexe de réactions de substitutions et d'éliminations se manifestant par l'apparition des groupements fonctionnels suivants :

$-N\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$; $\diagdown\!\!\diagup N-H$; Ni-N

que nous avons pu mettre en évidence par spectroscopie infra-rouge.

Il est toujours possible d'attribuer l'origine de ces groupements fonctionnels à des réactions formelles analogues à celles évoquées à l'occasion de l'étude comparative faite sur les composés du mercure :

$$2\,NiCl_2 + 3\,NH_3 \longrightarrow Ni_2NHCl_2 + 2\,NH_4Cl$$

$$NiCl_2 + 2\,NH_3 \longrightarrow NiNH_2Cl + NH_4Cl$$

$$2\,NiCl_2 + 4\,NH_3 \longrightarrow Ni_2NCl + 3\,NH_4Cl$$

$$2\,NiNH_2Cl \longrightarrow Ni_2NHCl_2 + NH_3$$

$$Ni_2NHCl_2 + NH_3 \longrightarrow Ni_2NCl + NH_4Cl$$

$$2\,NiNH_2Cl \longrightarrow Ni_2NCl + NH_4Cl$$

Nous insistons sur le fait qu'il ne s'agit que d'un "formalisme" et que nous n'affirmons nullement qu'il existe dans le substrat résultant de l'action de l'ammoniac sur le chlorure de nickel des phases distinctes, correspondant aux divers composés, données par les équations de réactions écrites précédemment.

B - ACTION SUR LE CHLORURE DE CADMIUM.

De même que pour le chlorure de nickel, aucune étude concernant l'action de l'ammoniac sur le chlorure de cadmium à température relativement élevée n'a été publiée. Jusqu'à maintenant la plupart des préparations de nitrures consistaient à partir du cadmium lui-même. Ainsi HENDERSON et CALLETLY (32) ont obtenu un nitrure en chauffant de l'ammoniac avec le cadmium, résultat déjà observé par GROVE (33) en électrolysant une solution de chlorure d'ammonium avec une anode de cadmium et une cathode de platine.

En faisant éclater l'arc électrique dans une atmosphère d'azote, entre deux électrodes de cadmium, FISHER et ILIOVICI (34), FISHER et SCHRÖTER (35) ont obtenu une poudre noire.

Par distillation du cadmium au rouge dansune atmosphère d'azote, STRUTT (36) et BAKER (37) ont isolé un nitrure non explosif, mais décomposable par l'eau.

Aucun des auteurs cités n'a donné de formule aux composés obtenus. Seul BOHART (38) a attribué la formule Cd_3N_2 à un nitrure préparé par décomposition de l'amidure.
L'étude radiocristallographique de ce dernier nitrure a été faite par JUZA et HAHN (40) : Cd_3N_2 cristallise dans le système cubique centré, le paramètre étant de 10,79 Å, le nombre de motifs par maille élémentaire 16 ; il a une densité de 7,67 g/cm^3.

Dans le cas du chlorure de nickel nous savions qu'à 500°C, l'action de l'ammoniac donnait le nitrure Ni_3N pur (3) ; nous n'avons donc pas jugé nécessaire de préparer le nitrure par une autre méthode ; nous avions seulement divisé le domaine 600°C - 380°C en deux intervalles 600°C - 500°C , 500°C - 380°C et étudié la réaction dans chacun de ceux-ci.

Dans le cas du chlorure de cadmium, il en est différemment. Quelques expériences préalables nous ayant montré qu'il était très difficile de se placer dans des conditions telles que Cd_3N_2 se fasse pur par action de l'ammoniac sur le chlorure de cadmium, il nous a paru sage de chercher à préparer d'abord le nitrure Cd_3N_2 par la méthode préconisée par BOHART (38), le corps ainsi préparé nous servant ultérieurement de référence.

Dans un premier paragraphe, nous envisagerons donc la préparation du nitrure à partir de l'amidure de cadmium et l'étude de ces deux corps, et dans un second paragraphe l'action de l'ammoniac sur le chlorure de cadmium entre 350°C et 50°C. Ce domaine de température est défini par la température de sublimation du chlorure d'ammonium (335°C sous une pression de 760 torrs) et par la température de fusion du chlorure de cadmium (568°C sous la pression normale).

I - PREPARATION ET ETUDE DE L'AMIDURE DE CADMIUM ET DU NITRURE DE CADMIUM Cd_3N_2 :

1° - l'amidure de cadmium :

Nous avons préparé le nitrure par décomposition de l'amidure ; celui-ci a été obtenu par la méthode de JUZA, FASOLD et KUHN (54), en faisant réagir deux solutions d'amidure de potassium et de thiocyanate de cadmium dans l'ammoniac liquide, la réaction est la suivante :

$$2\ KNH_2 + Cd(SCN)_2 \longrightarrow Cd(NH_2)_2 + 2\ KSCN$$

Le montage et la technique opératoire employés sont décrits dans le chapitre III.

Le thiocyanate de cadmium a été préparé à partir du sulfate de cadmium et du thiocyanate de baryum (51), (52), lui-même obtenu par action de l'hydroxyde de baryum sur le thiocyanate d'ammonium (53). Nous avons la succession des réactions suivantes :

$$Ba(OH)_2 + 2\ NH_4SCN \longrightarrow Ba(SCN)_2 + 2\ NH_4OH$$

$$CdSO_4 + Ba(SCN)_2 \longrightarrow Cd(SCN)_2 + BaSO_4$$

Enfin, l'amidure de potassium a été préparé par action directe de l'ammoniac liquide sur le potassium.

Les produits de départ étaient les suivants :

- Baryte hydratée RP pour analyses - Prolabo - $Ba(OH)_2$, 8 H_2O
- Sulfate de cadmium RP pour analyses - Prolabo - 3 $CdSO_4$, 8 H_2O
- Thiocyanate d'ammonium RP pour analyses - Prolabo - NH_4SCN
- Potassium métal Prolabo.

L'amidure de cadmium est une poudre jaune-orangé, très hydrolysable, d'où la nécessité de la conserver en tube scellé à l'abri de l'air et de l'humidité.

L'équation d'hydrolyse s'écrit :

$$Cd(NH_2)_2 + 4\,H_2O \longrightarrow Cd(OH)_2 + 2\,NH_4OH$$

Les dosages de l'ion NH_4^+ recueilli, nous donnent toujours un défaut par rapport à la formule stéchiométrique écrite ci-dessus ; cela est peut-être dû à l'instabilité de l'amidure et à une hydrolyse partielle préalable de celui-ci.

Exposé aux rayons X, dans un tube de LINDEMANN, suivant la méthode de DEBYE-SCHERRER, l'amidure ne donne lieu à aucun phénomène de diffraction, donc il est amorphe.

Par contre le spectre d'absorption infra-rouge (Figure 11) semble assez caractéristique : il a été réalisé par dilution dans KBr (0,4 %), la pastille étant faite sous boîte à gants.

Les bandes observées se trouvent :

- dans la région de 2900 cm^{-1} : 4 bandes assez fines à 2950, 2920, 2865, 2850 cm^{-1},
- dans un domaine spectral au voisinage de 1400 cm^{-1} : deux bandes assez bien séparées à 1465 cm^{-1} et 1380 cm^{-1},

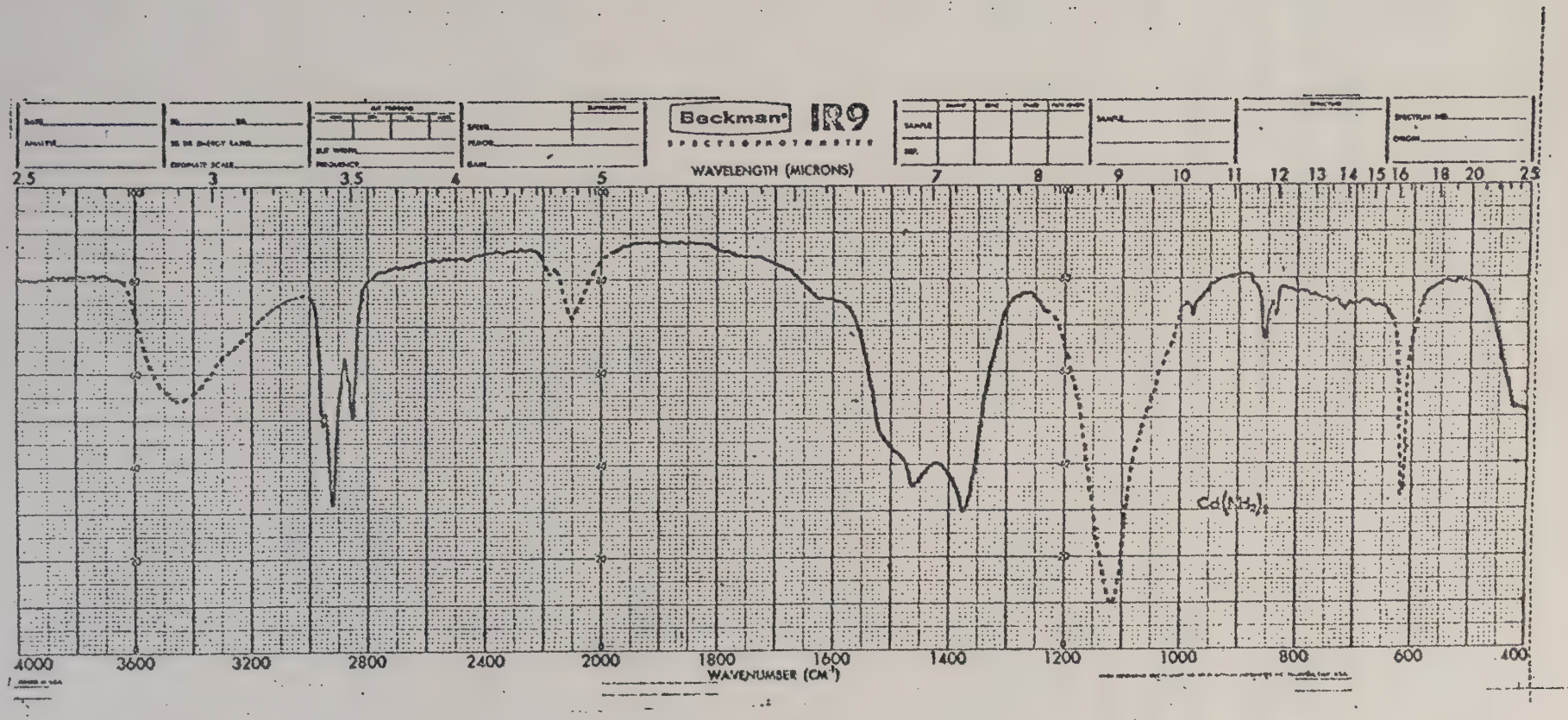

Beckman IR9
SPECTROPHOTOMETER
WAVELENGTH (MICRONS)
2.5 3 3.5 4 5 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 18 20 25
4000 3600 3200 2800 2400 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400
WAVENUMBER (CM⁻¹)
PERCENT TRANSMISSION
Cd(NH3)2

fig.11

- puis une bande fine à 985 cm^{-1},
- et enfin une série de trois ou quatre raies fines vers 850 cm^{-1}.

La première série de bandes correspond sans aucun doute aux vibrations de valence des groupes - NH_2 ; chaque vibration semble être dédoublée, ce qui peut provenir de l'intéraction entre groupes - NH_2 de la même molécule.

HAGENMULLER et ses collaborateurs (39) avaient noté un phénomène analogue pour les amidures des métaux alcalino-terreux. Ces amidures sont ioniques et le dédoublement est attribué à un effet de cristal. Nous donnons ci-dessous les valeurs des bandes d'absorption infra-rouge de l'amidure de baryum avec leurs attributions faites par HAGENMULLER (39) et les bandes d'absorptions de l'amidure de cadmium avec leurs attributions probables.

$Ba(NH_2)_2$	$Cd(NH_2)_2$	Attribution
3245 cm^{-1}	2950 cm^{-1}	ν_{as} (NH_2)
3235 cm^{-1}	2930 cm^{-1}	
3192 cm^{-1}	2865	ν_{s} (NH_2)
3180	2850	
1545	1465	δ (NH_2)
1520	1380	
	985	ζ (NH_2)
	850	ρ (NH_2)
590		libration (NH_2)

La différence essentielle vient de ce que les fréquences des oscillateurs du groupe - NH_2 dans l'amidure de cadmium sont beaucoup plus basses que celles des oscillateurs des ions NH_2^- dans les amidures alcalino-terreux. L'abaissement est d'environ 300 cm^{-1}.

Les deux bandes à 1465 et 1380 cm^{-1} correspondent à la vibration de déformation plane δ des groupes - NH_2 ; l'existence de deux composantes pour cette vibration provient sans doute d'un couplage entre les groupes - NH_2.

Les bandes à 985 cm^{-1} et 850 cm^{-1} correspondent à des vibrations de fréquences trop élevées pour pouvoir être interprêtées comme des vibrations externes, c'est-à-dire des mouvements des groupes - NH_2 l'un par rapport à l'autre, par exemple des librations ou rotations libres d'ions - NH_2 dans le solide. Nous avons expliqué le déplacement important des bandes de valence et la présence de ces dernières bandes (985, 850cm^{-1}) en supposant une structure partiellement covalente aux liaisons Cd - N.

Le fait que les bandes de vibrations de valence soient fines laisse supposer l'absence de ponts d'hydrogène. Donc la diminution importante de la fréquence des oscillateurs du type "stretching" ne pouvant provenir d'intéractions entre les hydrogènes et un autre atome d'azote serait consécutive à une structure partiellement covalente.

La bande à 985 cm^{-1} pourrait correspondre à un mouvement de "twisting" de - NH_2 et les pics à 859 et 840 cm^{-1} peuvent être attribués à un balancement de - NH_2 de type "rocking".

2° - Nitrure de cadmium Cd_3N_2

Par chauffage de l'amidure de cadmium sous vide à 200°C pendant trois jours, on obtient une poudre brun-noir dont le spectre de rayons X est le suivant :

d Å	I/I$_1$	h	k	l
2,90	7	3	2	1
2,69	7	4	0	0
2,32	7	3	3	2
1,90	8	4	4	0
1,75	4	611-532		
1,66	4	5	4	1
1,57	4	4	4	4
1,41	3			

Ce spectre est semblable à celui donné par HAHN et JUZA (40) pour le nitrure Cd_3N_2 (tableau XV, page 32).

Nous avons donc obtenu le nitrure de cadmium, suivant la réaction :

$$3\ Cd(NH_2)_2 \longrightarrow Cd_3N_2 + 4\ NH_3$$

Le spectre d'absorption infra-rouge de ce nitrure ne présente aucune bande caractéristique entre 400 et 4000 cm^{-1}.

II - ACTION DE L'AMMONIAC SUR LE CHLORURE DE CADMIUM ANHYDRE ENTRE 350°C et 550°C.

Le montage et la technique opératoire sont les mêmes que ceux utilisés lors de l'action de l'ammoniac sur le chlorure de nickel ; le poids de chlorure de cadmium de départ est de 1 g. et le débit d'ammoniac de 0,5 l/heure ; le temps de réaction est de 6 heures.

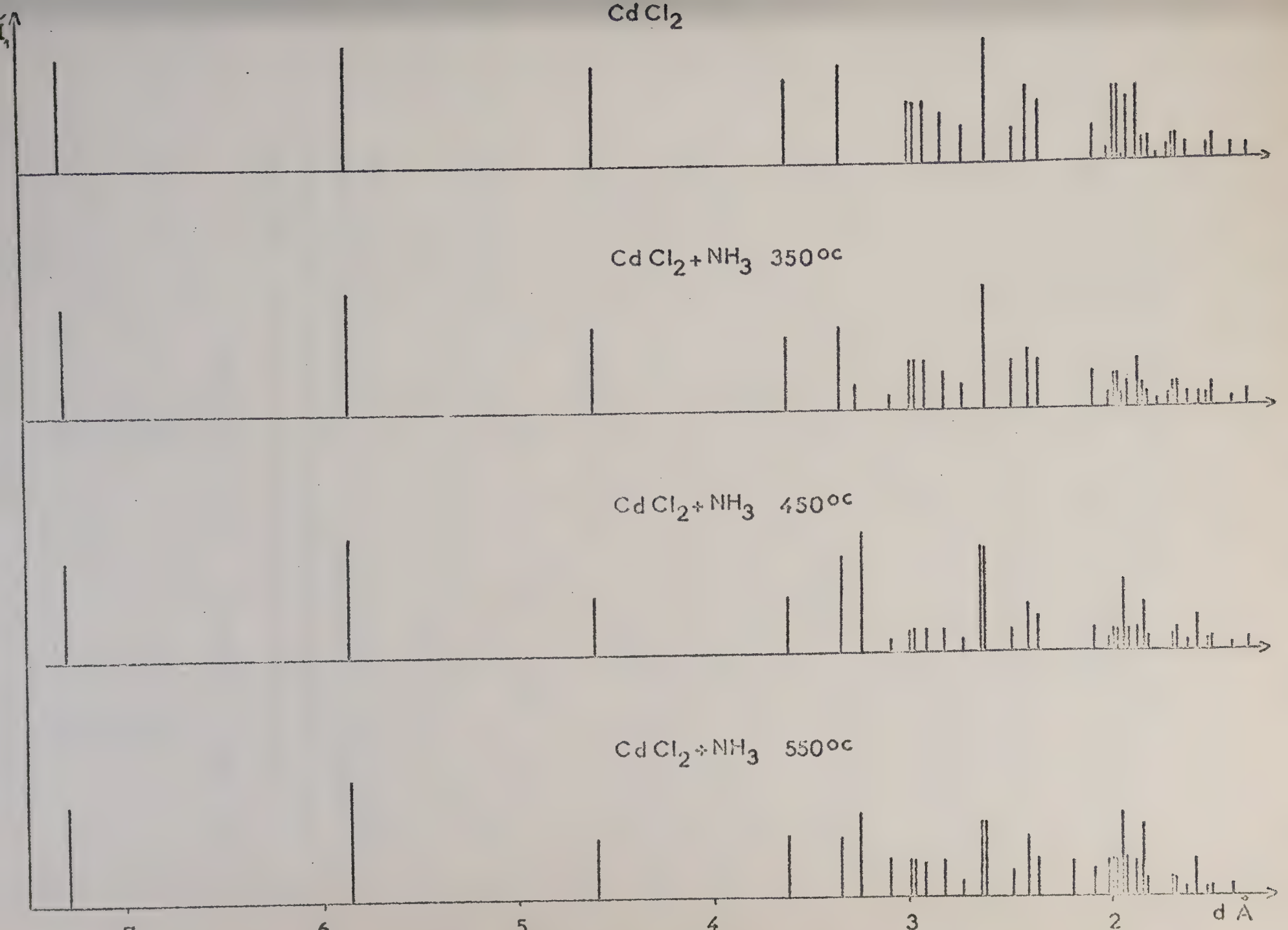


fig 12

Le domaine 350°C-550°C a été exploré de 50°C en 50°C. Dans tous les cas nous notons une sublimation de chlorure d'ammonium et ne décelons aucun dégagement d'azote. Les produits obtenus sont gris-blanc.

Les dosages de ces derniers, comme dans le cas du chlorure de nickel, ne sont pas reproductibles ; cependant la réaction semble se faire avec le plus fort rendement à 350°C ; dans ce cas, la teneur en chlorures du résidu de la réaction est de l'ordre de 30 %, celle d'azote de 4 %, le pourcentage en chlorures de $CdCl_2$ anhydre étant de 38,8 %.

Les spectres de diffraction aux rayons X (fig. 12) des différents produits sont voisins. Sur tous les clichés nous retrouvons les raies du chlorure de cadmium ; ici aussi, la réaction n'est pas totale.

Deux raies intenses, situées respectivement à 2,64 Å et 1,91 Å et n'appartenant pas à $CdCl_2$, apparaissent à partir de 450°C : elles pourraient être l'indice de la formation du nitrure de cadmium Cd_3N_2. En effet, comme nous l'avons vu, les deux raies les plus intenses du spectre de ce dernier corps sont à 2,69 Å et 1,90 Å. La formation du nitrure Cd_3N_2 se ferait suivant l'équation de réaction donnée par REMY (3) :

$$3\ CdCl_2 + 8\ NH_3 \longrightarrow Cd_3N_2 + 6\ NH_4Cl$$

D'autres raies supplémentaires se trouvant à :

1,485 Å ; 1,55 Å ; 2,19 Å ; 3,10 Å ; 3,28 Å

sont, comme nous l'avons dit pour le cas du nickel, peut-être dues à la présence de phases nouvelles. De plus, lorsqu'on étudie avec précision les spectres obtenus, on observe un faible déplacement de certaines raies de $CdCl_2$ dans les produits résultant de l'action de l'ammoniac, ainsi :

raies de $CdCl_2$ en Å	raies de $(CdCl_2+NH_3)$ en Å
2,97	2,98
2,92	2,93
2,84	2,85
2,61	2,62
2,41	2,42

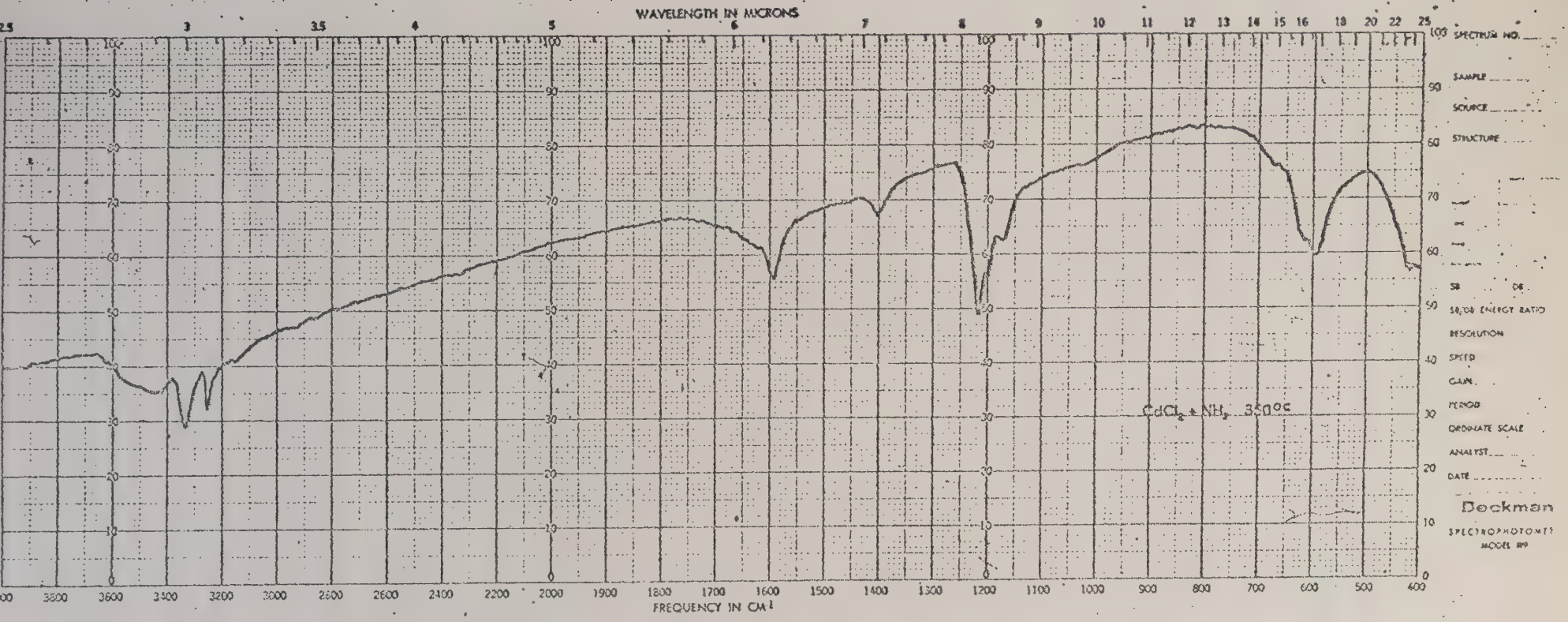

WAVELENGTH IN MICRONS
FREQUENCY IN CM⁻¹
CdCl₂ + NH₃ 350°C
Beckman
SPECTROPHOTOMETER

Fig.13

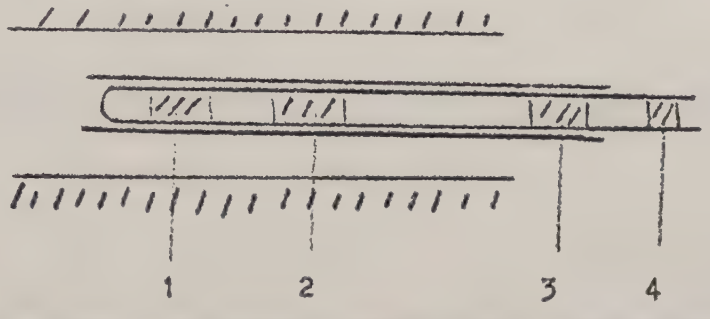
Ce faible déplacement pourrait être lié à un début de substitution sur le réseau initial du chlorure de cadmium des groupements Cl par les groupements - NH_2 ou - NH.

Les spectres d'absorption infra-rouge (fig. 13) de tous les produits présentent en première approximation les mêmes bandes caractéristiques. Les positions de ces bandes sont très voisines de celles obtenues dans l'action de l'ammoniac sur le chlorure de nickel (fig. 8), comme le montre le tableau ci-dessous :

$(CdCl_2 + NH_3)$	$(NiCl_2 + NH_3)$
595 cm^{-1}	
670	672 cm^{-1}
	700
1170	1170
1200	
1220	1245
1405	1415
1595	1620
3150	3160
3255	3260
3340	3250

Nous ne reviendrons pas sur l'interprêtation qui leur a été donnée. Nous dirons seulement qu'il est vraisemblable que le substrat résultant de l'action de l'ammoniac sur le chlorure de cadmium anhydre, renferme lui-aussi des groupements - NH_2, des groupements $\geq$N-H et peut-être des liaisons Cd-N. Des réactions formelles, semblables à celles écrites pour le chlorure de nickel, peuvent être envisagées.

Nous avons pensé séparer les constituants du résidu de la réaction par sublimation fractionnée : à cet effet, le composé final de la réaction de l'ammoniac sur le chlorure de cadmium a été introduit au fond d'un tube de verre de 70 cm environ de longueur, lequel est glissé à son tour dans un tube de cuivre entouré de fil d'amiante ; le tout est mis dans un four en position horizontale.A 500°C sous vide, nous observons quatre zones distinctes, représentées sur le schéma ci-dessous :



Dans la zone 1 se dépose l'excès de $CdCl_2$ qui n'a pas réagi et dans la zone 3 du chlorure d'ammonium.

Dans la zone 2 se dépose un produit gris-noir, à l'éclat métallique. Son analyse radiocristallographique montre que c'est du cadmium. Il provient sans doute de la décomposition du nitrure suivant l'équation de réaction :

$$Cd_3N_2 \longrightarrow 3\ Cd + N_2$$

Le produit déposé dans la zone 4 est blanc et en très faible quantité, suffisante pour faire un spectre de rayons X et l'analyse qualitative, insuffisante pour faire un spectre infra-rouge. Nous avons caractérisé la présence de cadmium, d'azote et de chlorures.

Le spectre de rayons X est constitué par plusieurs raies correspondant aux distances interréticulaires suivantes :

7,6 Å, 7,5 Å, 6,35 Å, 6,30 Å, 5,75 Å, 3,55 Å, 2,97 Å, 2,92 Å, 2,79 Å, 2,78 Å, 2,64 Å, 2,02 Å.

celles-ci ne sont attribuables ni à $CdCl_2$, ni à NH_4Cl, ni au cadmium et sont différentes des raies caractéristiques des phases nouvelles du mélange initial avant sublimation. On remarque 4 couples de raies rapprochées.

Nous avons essayé d'indexer la totalité de ce spectre sans succès. Il s'agit vraisemblablement d'un mélange complexe de plusieurs phases. Celles-ci seraient différentes de celles observées dans le mélange initial et pourraient se former au cours de la sublimation. Si par exemple, le mélange initial renfermait l'amidochlorure, la sublimation pourrait donner lieu à la formation de chlorure de dicadmium II ammonium et de chlorure d'ammonium suivant :

$$2\ CdClNH_2 \longrightarrow Cd_2NCl + NH_4Cl$$

ce qui justifierait alors, la sublimation d'une nouvelle quantité de chlorure d'ammonium.

En conclusion, nous voyons que l'action de l'ammoniac sur le chlorure de cadmium anhydre entre 350°C et 550°C conduit à un substrat complexe renfermant outre $CdCl_2$ lui-même, une certaine proportion de chlorure d'ammonium, du nitrure à partir de 450°C, des groupements - NH_2, des groupements - NH et peut-être des groupements Cd-N. Comme dans le cas du chlorure de nickel, ces groupements sont probablement liés à des suites de substitutions et d'éliminations.

Il nous a paru intéressant de voir si la réaction donnant le cadmium par action de l'ammoniac sur le chlorure de cadmium est possible. Pour cela, nous avons fait un calcul thermodynamique analogue à celui exposé dans le cas du chlorure de nickel.
L'équation de réaction, pour $CdCl_2$, s'écrirait :

$$3\ CdCl_2 + 8\ NH_3 \longrightarrow 3\ Cd + 6\ NH_4Cl + N_2$$

Les valeurs numériques des enthalpie et entropie standard de l'ammoniac, du chlorure d'ammonium et de l'azote sont groupées dans le tableau de la page 24.

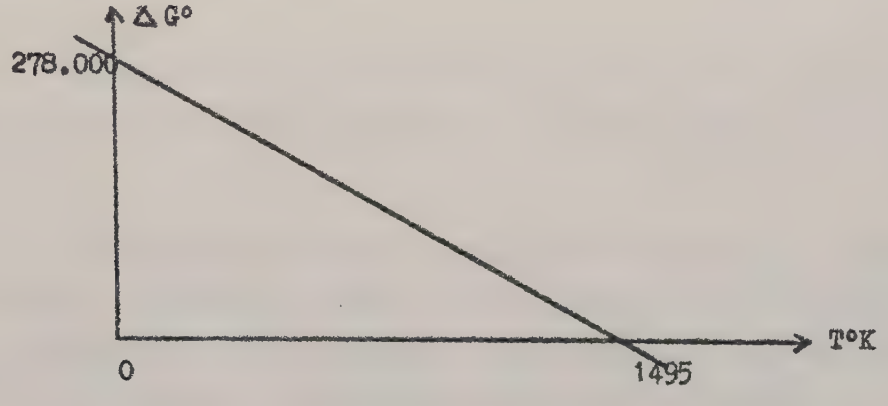
celles du chlorure de cadmium et du cadmium métallique sont données ci-dessous :

	$-\Delta H_{298}$ Kcal / mole	S_{298} cal deg^{-1} $mole^{-1}$
$CdCl_2$	93,0 (60)	31,2 (21)
Cd	0	12,3 (21)

Le calcul de l'enthalpie libre réactionnelle standard donne :

$$\Delta G^\circ = 278.000 - 186,35\ T.$$

La courbe représentative de ΔG° sera :



Comme dans le cas du chlorure de nickel, nous voyons que la réaction est facilitée par une élèvation de température et qu'en particulier ΔG° s'annule pour $T = 1495^\circ K$ soit $t^\circ = 1222°C$.

La réaction donnant le cadmium à partir du chlorure de cadmium et de l'ammoniac s'effectuerait aux environs de 1200°C, température trop élevée, le point d'ébullition de $CdCl_2$ étant à 960°C.

Si l'on veut faire un calcul plus précis de la température de début de réaction, il faudrait écrire la loi d'action de masse :

$$\frac{(P_{N_2}) \times (P_{NH_4Cl})^6}{(P_{NH_3})^8} = K_P \quad \text{avec} \quad RT \operatorname{Log} K_P = -\Delta G^\circ$$

et se fixer des pressions partielles en azote et chlorure d'ammonium.

Dans le cas de la sublimation sous vide des résidus, ces dernières sont voisines de zéro. Pour que la température de réaction soit de 500°C environ, température à laquelle nous avons observé la sublimation de cadmium, il serait nécessaire que Log K_p soit égal à - 68, valeur possible dans le cas de la sublimation sous vide primaire.

CONCLUSION.

Les résultats de ce second chapitre, concernant l'action de l'ammoniac sur les chlorures de nickel et de cadmium, peuvent se résumer ainsi :

- à une température égale ou supérieure à 550°C, nous obtenons avec le chlorure de nickel, du nickel pur, ce qui n'est pas le cas pour le chlorure de cadmium. Un calcul approché, montre que pour ce dernier corps, la réaction s'effectuerait à une température voisine de 1200°C.

- à 500°C, avec $NiCl_2$, il y a formation totale de nitrure Ni_3N_{1-x} ; celui-ci provient sans doute de la décomposition d'une phase intermédiaire qui pourrait être le nitrure Ni_3N_2?

- entre 380°C et 500°C pour le chlorure de nickel et 350°C et 550°C pour le chlorure de cadmium, des réactions autres que celles de formation de nitrures se produisent. Dans les deux cas, nous avons caractérisé dans les résidus de réactions :

  - par étude radiocristallographique, la présence de raies supplémentaires autres que celles des composés de départ.

- par étude spectrophotométrique infra-rouge, la présence de groupements - NH_2, - NH et peut-être M - N.

Le fait que :

- d'une part, le nombre de raies supplémentaires observées sur les spectres de rayons X est plus élevé pour les mélanges obtenus avec $CdCl_2$,

- d'autre part, les essais de séparation par sublimation sous vide des résidus ne donnent des résultats qu'avec ce même corps,

nous permet de penser que le rendement des diverses réactions est plus important dans le cas du chlorure de cadmium.

- CHAPITRE III -

TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES.

I - METHODES D'ANALYSES CHIMIQUES :

Dans tous les cas, nous avions à doser l'ion métallique, les chlorures et les diverses formes d'azote. Les méthodes d'analyses sont celles décrites dans l'ouvrage de CHARLOT (56).

1° - Dosage de l'ion métallique :

Le cadmium a été précipité en milieu acide faible sous forme de sulfure que nous dosons par iodométrie, suivant les réactions :

$$CdS + I_2 \longrightarrow Cd^{++} + 2\,I^- + S$$

$$I_2 + 2\,S_2O_3^{--} \longrightarrow 2\,I^- + S_4O_6^{--}$$

Le nickel a été dosé par gravimétrie à l'aide de la diméthylglyoxime.

2° - Dosage des chlorures :

Nous avons utilisé la méthode de VOLHARD : après addition d'un excès de nitrate d'argent, celui-ci est dosé à l'aide de thiocyanate de potassium en présence d'alun de fer et d'ammonium.

3° - Dosage des diverses formes d'azote :

Pour le dosage des ammines ou mélanges d'ammines, nous avons utilisé la méthode acidimétrique (dosage d'un excès d'acide par la soude) et pour celui des produits obtenus à température plus élevée la méthode de KJELDAHLL.

Nous donnons, sous forme de tableaux, quelques résultats :

- pour $NiCl_2$

Cl^-

Poids $NiCl_2$ anhydre en g.	V cm^3 $AgNO_3$ 0,104 N	Cl^- dosé en g.	Cl^- calculé en g.	Erreur
0,0989	14,75	0,0544	0,0541	+ 0,5 %
0,1091	16,10	0,0595	0,0593	+ 0,3 %

- pour $CdCl_2$

Cl^-

Poids $CdCl_2$ anhydre en g.	V cm^3 $AgNO_3$ 0,104 N	Cl^- dosé en g.	Cl^- calculé en g.	Erreur
0,1231	13,00	0,0479	0,0476	+ 0,6 %
0,1521	15,81	0,0584	0,0588	- 0,7 %

- pour $NiCl_2$, 6 NH_3

Cl^-

Poids de $NiCl_2$,6 NH_3 en g.	cm^3 $AgNO_3$ N/10	Cl^- dosé en g.	Cl^- calculé en g.	Erreur
0,0288	2,50	0,0088	0,0089	- 0,6 %
0,0586	5,10	0,0180	0,0181	- 0,5 %

NH_3

Poids de $NiCl_2$, $6NH_3$ en g.	cm^3 NaOH 0,099 N	NH_3 calculé en g.	NH_3 dosé en g.	Erreur
0,0288	12,80	0,0126	0,0125	+ 0,7 %
0,0586	4,95	0,0258	0,0257	+ 0,4 %

II - MESURES THERMOGRAVIMETRIQUES :

L'appareillage utilisé est une balance de MAC-BAIN (fig.14) ; elle est constituée par un ressort de silice A qui fonctionne en dynamomètre et qui est placé à l'intérieur d'une gaine thermostatée B. La sensibilité du ressort est de 0,505 mm/mg ; les déplacements de son extrémité inférieure sont mesurés à l'aide d'un cathétomètre au 1/100e mm. Le produit à étudier est placé dans un petit panier de verre C que l'on accroche au ressort. Le courant d'ammoniac anhydre arrive à la base du tube laboratoire, et l'ensemble est porté à la température voulue.

Technique opératoire : le chlorure anhydre, 200 mg environ, est introduit dans le panier et celui-ci est accroché au ressort ; le robinet R_1, étant ouvert, nous faisons le vide dans le tube laboratoire D pour dégazer le produit ; une première lecture au cathétomètre nous donne le poids de chlorure anhydre ; après avoir plongé D dans un bain thermostaté à la température de l'expérience, nous faisons passer le courant d'ammoniac en ouvrant les robinets R_2 et R_3 et nous en suivons la fixation par des visées successives du ressort.

III - PREPARATION DES AMMINES ET MESURE DE LEURS TENSIONS DE VAPEUR :

1° - Préparation des ammines :

a) - appareillage utilisé : nous avons réalisé l'appareillage schématisé par la figure 15, semblable à celui utilisé par REMY. L'ammoniac provient d'une bombe ; il passe dans un compte-bulles à huile de paraffine (1) puis sur trois colonnes remplies d'anneaux de Raschig et de chaux vive (2) ; il se condense dans un barboteur refroidi dans un Dewar contenant de l'azote liquide, puis il distille sur le chlorure anhydre contenu dans la nacelle (4), refroidie dans un second Dewar. Deux robinets à vide I et II peuvent isoler les différentes parties de l'appareil. Pour éviter toute trace d'humidité, un morceau de sodium est introduit dans le barboteur (3).

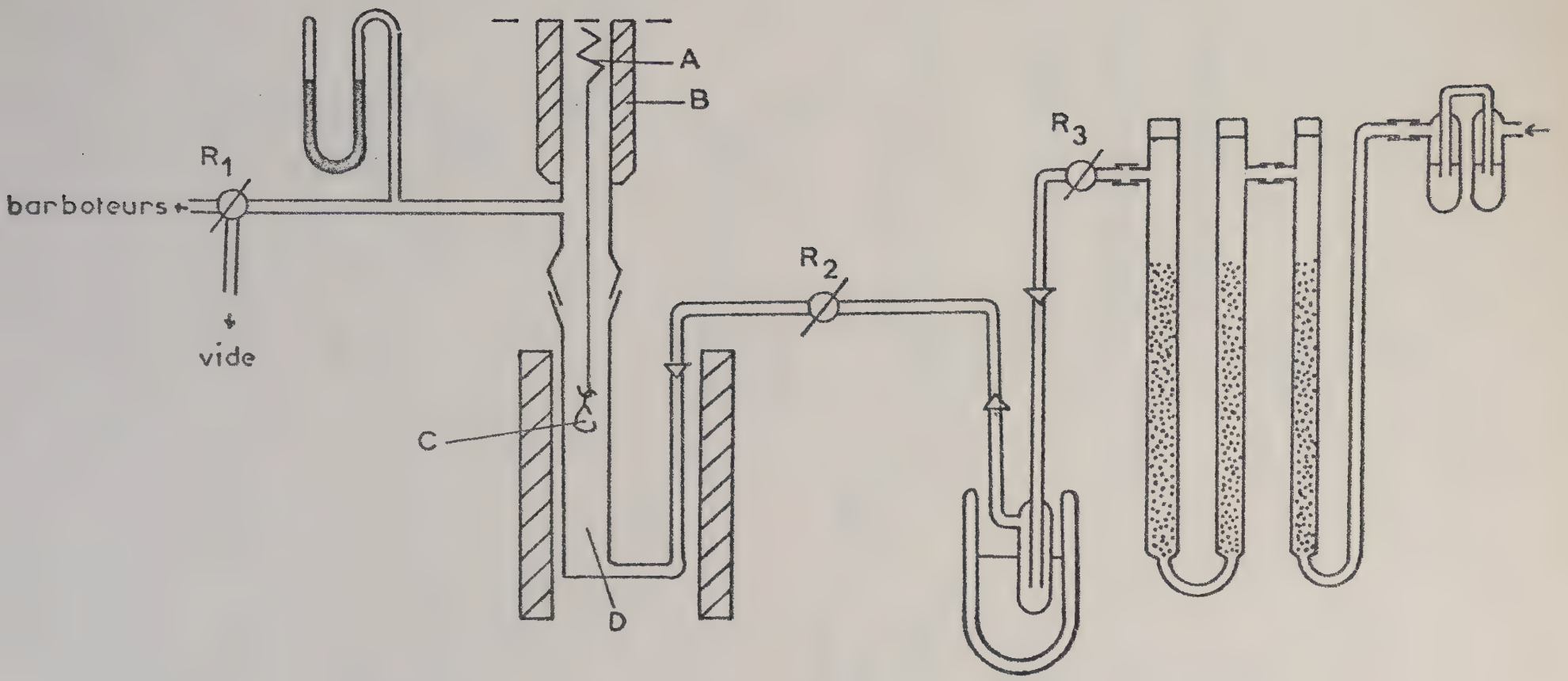


fig.14

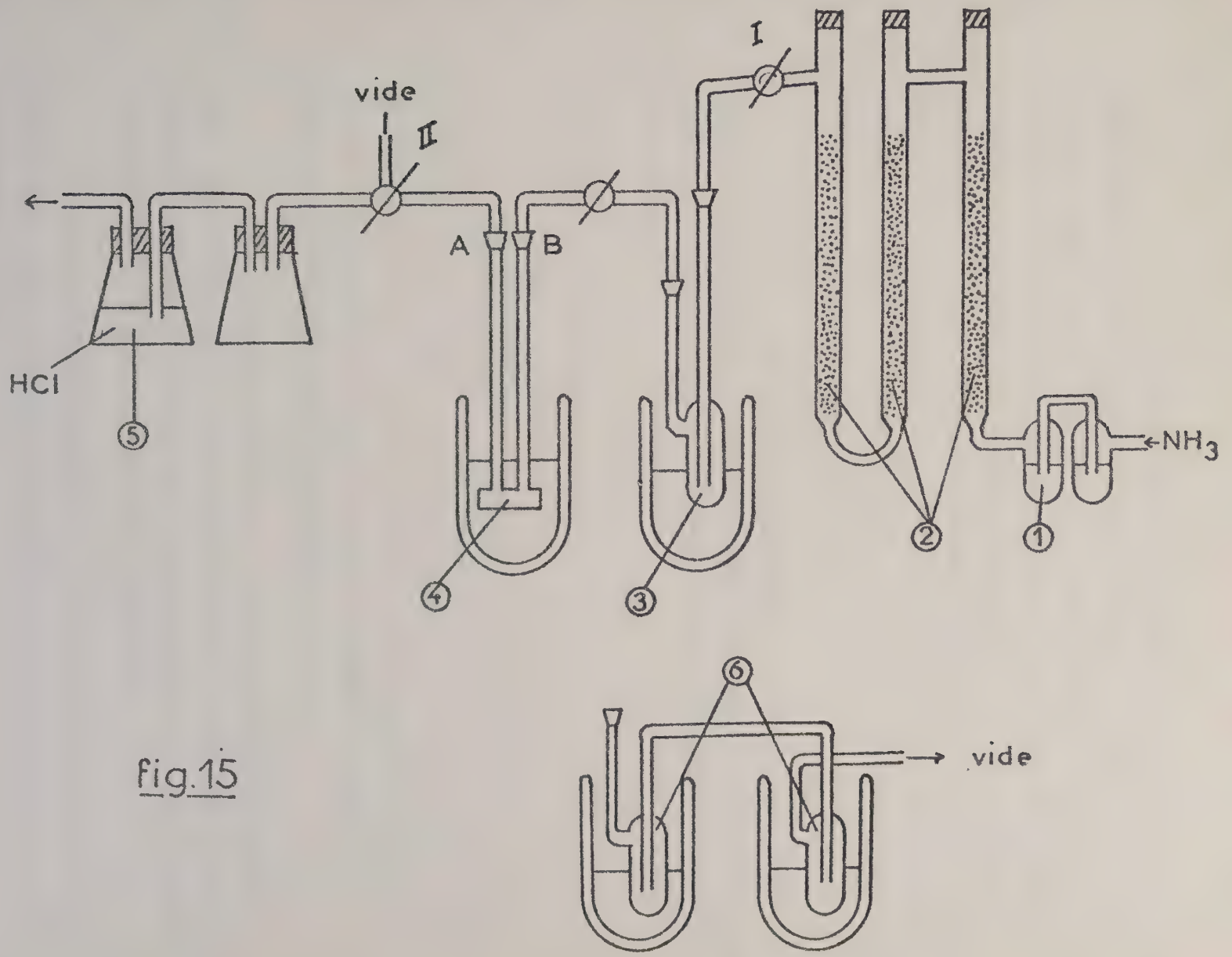


Fig.15

b) - technique opératoire : Pour faire une préparation, nous plaçons dans la nacelle un poids connu de chlorure anhydre. Après dégazage sous vide et à chaud, nous refroidissons le premier condenseur et envoyons le courant d'ammoniac ; quand une quantité notable est condensée, nous réchauffons ce condenseur pour permettre à l'ammoniac de distiller vers la nacelle alors refroidie. Nous cessons d'envoyer le courant gazeux lorsqu'un excès d'ammoniac liquide recouvre le chlorure ; nous retirons alors le Dewar (4) et laissons le système se réchauffer lentement jusqu'à la température ambiante. Tout excès d'ammoniac se dégage dans les absorbeurs (5).

c) - préparation des mélanges d'ammines : à partir de l'ammine ainsi préparée, nous pouvons préparer par dissociation des mélanges d'ammines. Cette dissociation se fait sous vide et à température plus ou moins élevée.

2° - Le tensiomètre :

Là aussi, nous avons construit un tensiomètre semblable à celui réalisé par REMY. Cet appareil est représenté par la fig. 16 ; nous y avons apporté une modification : pour pouvoir mesurer sur le même appareil des pressions variant de 10^{-3} torr à 760 torrs, nous avons soudé entre la nacelle réactionnelle et la vanne à mercure une tête de jauge L K B, préalablement étalonnée dans une atmosphère d'ammoniac.

- les pressions inférieures à 1 torr sont données au moyen de cette jauge qui permet une lecture directe sur son cadran. Son principe est le suivant : mesure des variations de conductibilité d'un fil de tungstène constituant une des branches d'un pont de Wheastone.

- les pressions supérieures à 1 torr sont lues directement sur le manomètre par visées successives de deux niveaux de mercure au moyen d'un cathétomètre au 1/100^{e} mm.

Nous avons exploré un domaine de température compris entre - 33°C et 350°C ; comme systèmes de régulation de température, nous avons employé successivement :

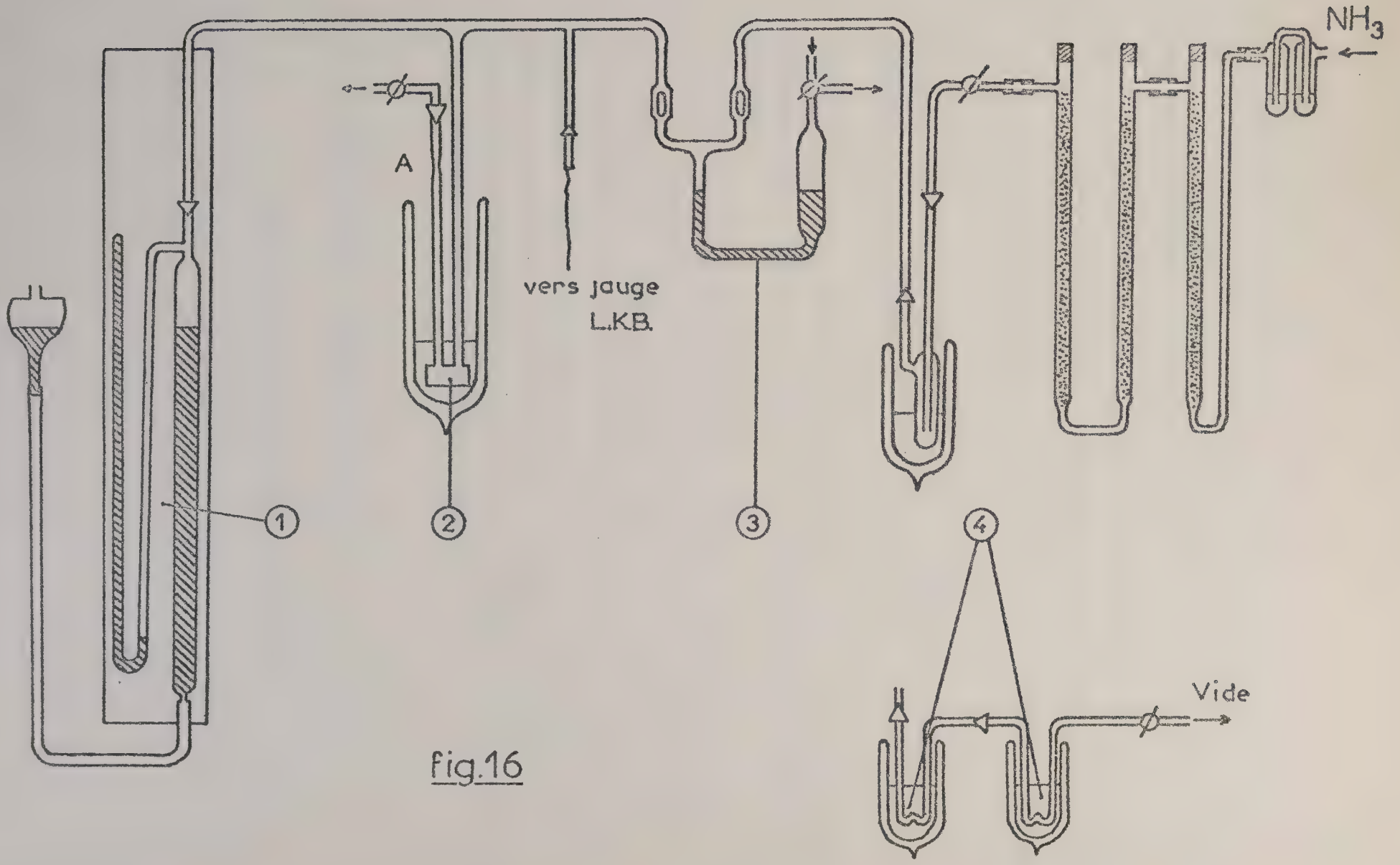


Fig.16

- de - 30°C à + 20°C : un groupe thermostaté TK 1, type "ROUCAIRE" à circulation de fréon 12 liquide -

- de + 20°C à + 80°C : un bain thermostatique à eau -

- de + 80°C à + 230°C : un bain thermostatique à huile de silicones.

- de + 230°C à + 350°C : un four vertical, type Chevenard, à régulation automatique.

Remarque : le vide de 10^{-3} torr est obtenu en adjoignant à une pompe à palettes, une pompe à diffusion de mercure.

Mode opératoire : pour éviter toute altération des ammines, nous avons préparé directement ces dernières, à l'intérieur de l'appareil de mesure des tensions de vapeur.

Un poids connu de chlorure anhydre est introduit dans la nacelle (2). Après avoir préparé l'ammine, nous scellons la tige de la nacelle reliée aux barboteurs en A et fermons la vanne à mercure (3). L'ammine est alors dans une enceinte fermée dont la pression intérieure est lue au manomètre. Le passage aux ammines inférieures se fait par dissociation sous vide en ouvrant la vanne sur le circuit de vide qui comporte deux pièges à azote liquide (4) pour condenser l'ammoniac libéré ; le dosage de ce dernier donne la composition du mélange restant dans la nacelle.

IV - PREPARATION DE L'AMIDURE DE CADMIUM :

1° - Appareillage et principe de la préparation :

Le dispositif mis au point est semblable à celui utilisé par PORTIER (57) pour les extractions à l'ammoniac liquide (fig 17).

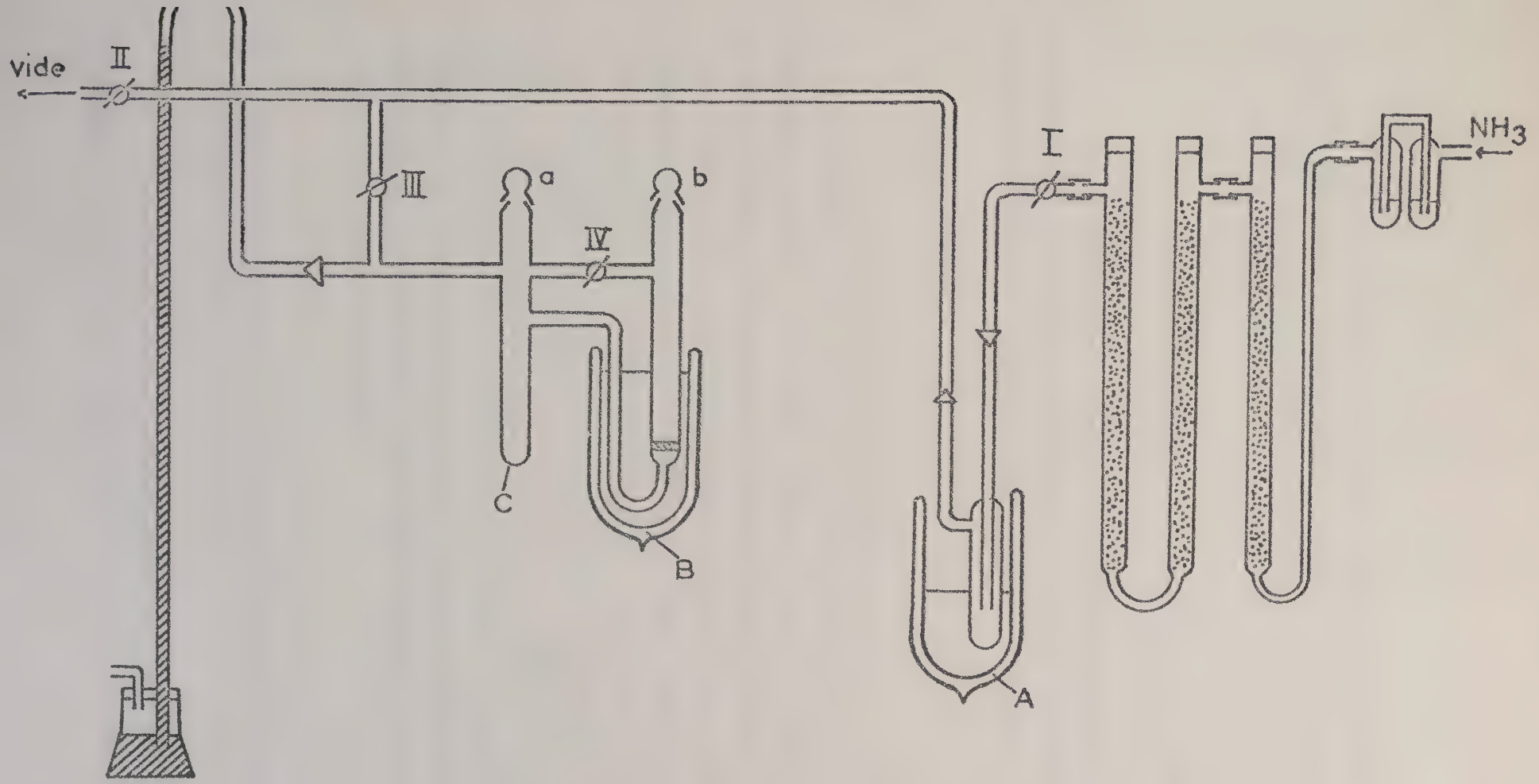


fig.17

Nous avons préparé l'amidure de cadmium par la méthode de JUZA - FASOLD et KUHN (54) en faisant réagir deux solutions d'amidure de potassium et de thiocyanate de cadmium dans l'ammoniac liquide, suivant l'équation de réaction :

$$2\ KNH_2 + Cd(SCN)_2 \longrightarrow Cd(NH_2)_2 + 2\ KSCN$$

Le thiocyanate de cadmium a été préparé par action du sulfate de cadmium sur le thiocyanate de baryum (51) - (52), lui-même obtenu par action de l'hydroxyde de baryum sur le thiocyanate d'ammonium (53).

2° - Technique opératoire :

Par le bouchon b, nous introduisons 0,5 g. de potassium sur la plaque de verre fritté, puis nous faisons le vide dans l'appareil ; en ouvrant le robinet I, nous faisons arriver l'ammoniac jusqu'à condensation de 30 cm^3 environ dans le barboteur plongeant dans le Dewar A. Nous fermons alors le robinet I et distillons l'ammoniac sur la plaque de verre fritté plongeant dans le Dewar B en laissant les robinets III et IV ouverts ; lorsque tout l'ammoniac s'est condensé en B, nous fermons le robinet III et introduisons par b 2 g. environ de thiocyanate de cadmium ; nous laissons réagir un moment. Par fermeture du robinet IV et déplacement du Dewar B en C, nous siphonons l'ammoniac liquide qui entraîne les produits solubles pour ne laisser sur la plaque de verre fritté que l'amidure de cadmium formé. Le robinet IV est alors de nouveau ouvert, l'ammoniac est condensé en B, abandonnant en C les produits dissous. Nous répétons l'opération une dizaine de fois pour avoir l'amidure pur.

V - APPAREILLAGE UTILISE POUR L'ACTION DE L'AMMONIAC A TEMPERATURE ELEVEE :

Le chlorure anhydre, préalablement pesé, est introduit dans le tube laboratoire et maintenu en place entre 2 morceaux de laine de verre ; ainsi

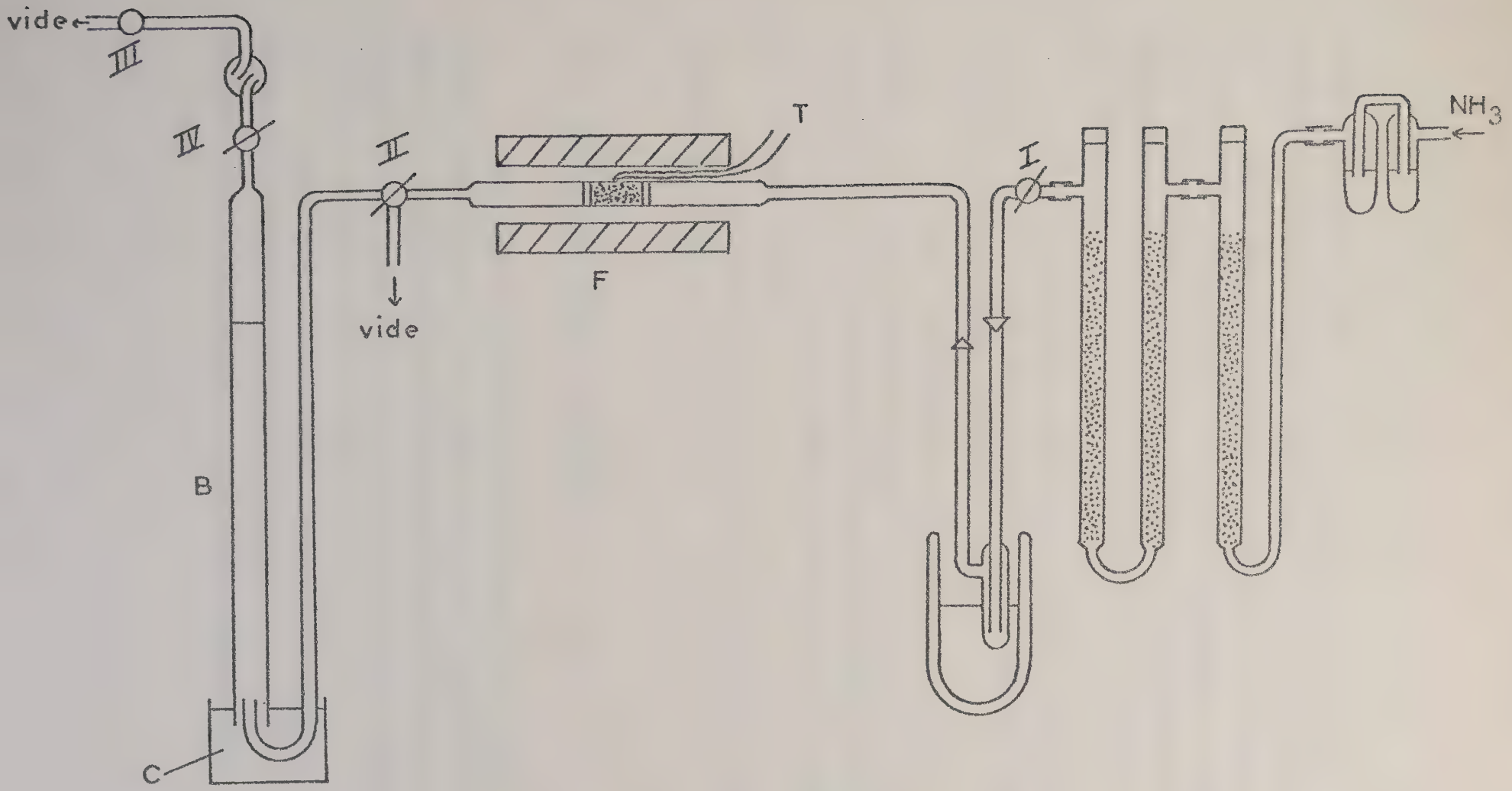


Fig.18

Nous n'exposons pas en détail l'étude mathématique qui conduit à l'expression de l'isotherme de B.E.T. puisque cette étude a déjà été faite de façon détaillée (58), (59) ; nous ne donnerons que le principe des mesures.

L'expérience consiste à détendre dans une cellule contenant le produit dont on veut mesurer la surface spécifique une quantité d'azote contenue dans un volume connu à la pression P_i et à la température T. Nous mesurons la pression finale P_F de l'azote détendu. Nous faisons successivement cinq ou six additions d'azote dans la même cellule de façon à obtenir cinq valeurs croissantes du rapport $\frac{P_F}{P_0}$ comprises entre 0,05 et 0,3 en appelant par P_0 la pression de vapeur saturante de l'azote liquide à la température T_0.

La connaissance de P_F, P_0, du volume de gaz adsorbé V nous permet de tracer la courbe :

$$\frac{P_F}{(P_0-P_F)\,V} = f\left(\frac{P_F}{P_0}\right)$$

qui doit être une droite dans l'intervalle $0{,}05 < \frac{P_F}{P_0} < 0{,}3$.

Si nous appelons Y_0 l'ordonnée à l'origine de cette droite, M sa pente, nous aurons :

$$V_m = \frac{1}{Y_0 + M}$$

V_m : volume de gaz adsorbé rapporté à l'unité de masse.

Si nous admettons que le domaine occupé par une molécule d'azote est cubique et que toutes les molécules sont côte à côte, nous pouvons déterminer la surface de l'adsorbant. Nous trouverons :

$$S = V_m \times 4 \qquad S \text{ en } m^2/g \qquad V \text{ en } cm^3/g.$$

A titre d'exemple, nous donnons la courbe $\frac{P_F}{(P_0-P_F)\,V} = f\left(\frac{P_F}{P_0}\right)$ obtenue pour la mesure de la surface spécifique du nickel préparé à 550°C (fig. 19)

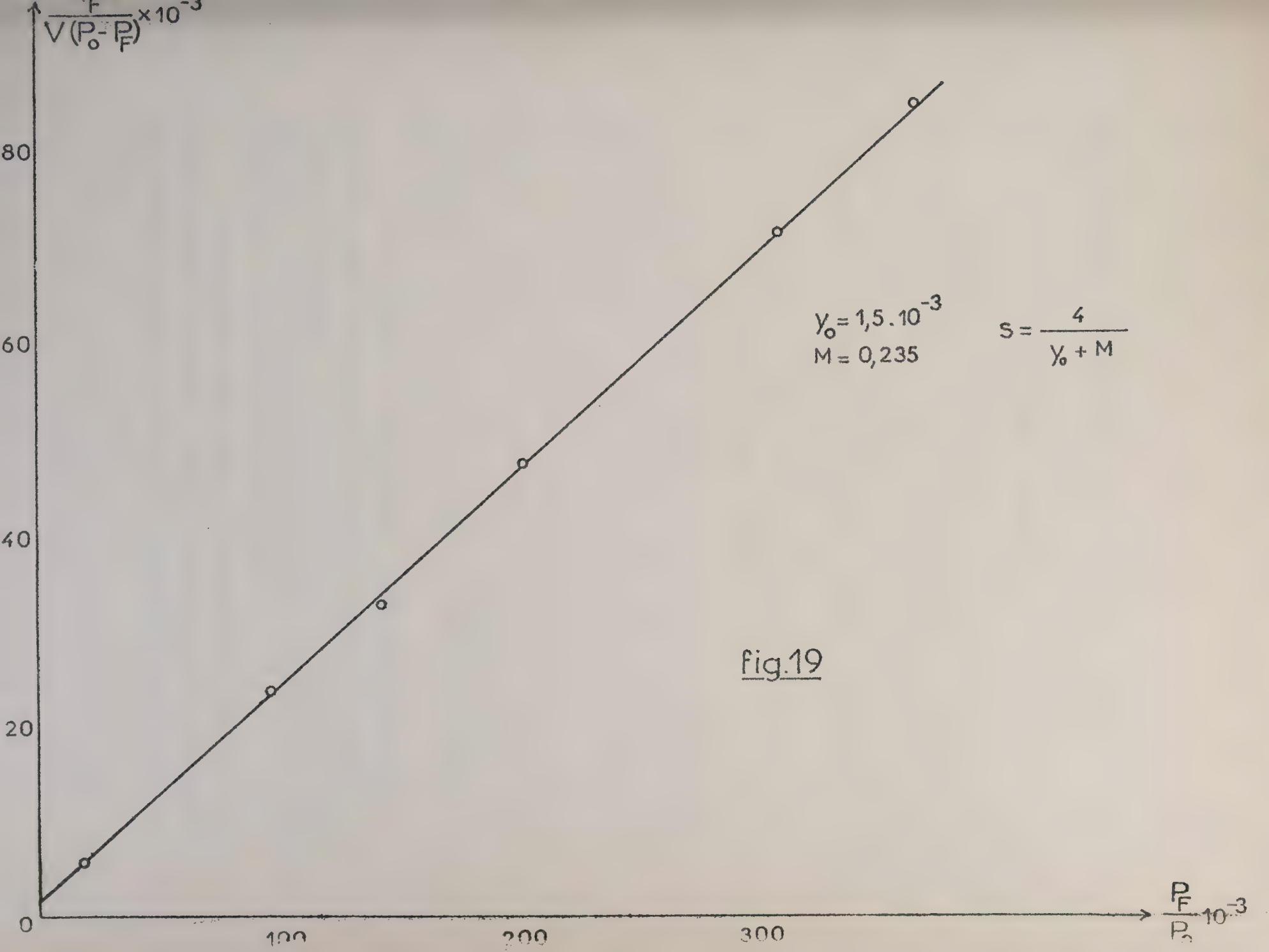

$\frac{F}{V(P_o - P_F)} \times 10^{-3}$
80
60
40
20
0
100
200
300
$\frac{P_F}{P_o} 10^{-3}$
$y_o = 1,5 . 10^{-3}$
$M = 0,235$
$S = \frac{4}{y_o + M}$

Fig.19

VII - METHODES PHYSIQUES D'ANALYSE :

1° - Etude radiocristallographique :

L'appareil utilisé est un appareil à rayons X BEAUDOUIN à anticathode de cuivre ; on isole la raie K_{α} du cuivre ; le filament en tungstène est chauffé sous une tension de 100 V. ; les électrons sont accélérés par un champ électrique de 35 KV. ; l'intensité électronique est de 5 mA. Suivant la nature des composés à étudier, nous avons employé l'une des deux méthodes de diffraction suivantes :

- méthode Debye - Scherrer ,
- méthode Seeman - Bohlin.

Pour les produits altérables, c'est la première méthode qui a été utilisée : les composés réduits en poudre sont placés au centre de la chambre (240 mm de circonférence) à l'intérieur de capillaires (d = 0,3 mm) en verre de Lindemann peu absorbants pour la radiation utilisée.

Pour les autres produits, c'est la seconde méthode qui a été employée ; l'échantillon sous forme de pastille est placé sur la surface cylindrique de la chambre. Cette dernière est une chambre "NONIUS" permettant d'obtenir sur un même film, donc dans des conditions identiques, les spectres de quatre composés différents.

Dans la méthode de Debye-Scherrer, les positions des raies de diffraction sont déterminées par la mesure de la longueur l, exprimée en mm, et correspondant au diamètre de l'anneau de diffraction. Les valeurs de d, sont les distances interréticulaires calculées à partir de l, de la formule de Bragg et des paramètres de la chambre utilisée.

Dans la méthode Seeman-Bohlin, la lecture d'un cliché est plus simple en employant la chambre "NONIUS". Les distances interréticulaires sont données directement par application d'une réglette graduée en Å sur le film.

Dans les deux cas, l'intensité des raies est estimée visuellement et notée de 1 à 10.

A partir des distances interréticulaires d, nous déterminons le système dans lequel cristallise le corps, les indices de MILLER (h, k, l,) ; les dimenssions de la maille élémentaire et le nombre de motifs par maille élémentaire, connaissant la densité du corps. Cette dernière a été déterminée par pycnométrie : le liquide utilisé étant l'orthodichlorobenzène (Eb=177°C).

2° - Etude spectrophotométrique infra-rouge :

Le BECKMAN I.R.9 est un appareil de hautes performances composé de trois parties essentielles :

- un compartiment renfermant deux colonnes d'alumine activée pour purifier l'air de son humidité et gaz carbonique.

- un compartiment contenant la majeure partie du système électronique.

- un compartiment central, réservé à l'optique, muni d'une tablette de travail sur laquelle se déroule le papier enregistré. Le monochromateur se compose d'un prisme de KBr d'angle 60°, de largeur de base 60 mm et de deux réseaux travaillant dans le premier et le second ordre : premier réseau : 400 - 1200 cm^{-1},
deuxième réseau : 1200- 4000 cm^{-1}.

Nos composés se présentant sous forme de poudres, nous avons utilisé la technique des solides en pastilles : elle consiste à incorporer la substance dans une pastille obtenue par forte compression ; pour préparer cette dernière, on a recours au KBr qui est transparent à l'infra-rouge.

Les concentrations de substance dans KBr ont toujours été de l'ordre de 1 %. Nos mélanges ont été effectués sous boîte à gants, les pastilles et l'enregistrement du spectre étant faits ensuite aussi rapidement que possible.

Remarque : pour les dérivés bromés du mercure, nous avons utilisé le nujol comme diluant pour éviter les risques de réaction avec KBr.

RESUME ET CONCLUSION.

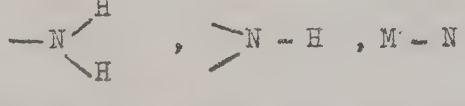
L'ensemble de notre travail nous a permis de faire apparaître un certain nombre de résultats nouveaux qui peuvent se résumer ainsi :

1° - par action de l'ammoniac sur le chlorure de nickel :

- à 500°C : il y a formation totale et irréversible de nitrure Ni_3N_{1-x} lorsque le temps de passage de l'ammoniac est suffisant. Des essais de réaction pour des temps plus courts nous ont montré qu'intermédiairement il se forme une phase Ψ qui apparaît aussi par recuit sous vide de Ni_3N_{1-x}. Cette phase pourrait être le nitrure Ni_3N_2.

- à une température égale ou supérieure à 550°C, il se forme du nickel métallique, très pur, qui présente en particulier une grande surface spécifique et pourrait ainsi, éventuellement, constituer un catalyseur intéressant.

- à des températures comprises entre 380°C et 500°C, les réactions sont beaucoup plus complexes ; outre, la formation de nitrure, diverses phases renfermant les groupements :



ont pu être mises en évidence par comparaison avec les dérivés connus du mercure.

2° - par action de l'ammoniac sur le chlorure de cadmium, pour des températures comprises entre 350°C et 550°C, nous avons observé la formation de nitrure Cd_3N_2 et aussi de phases azotées analogues à celles mises en évidence pour le chlorure de nickel. Le nitrure n'a pas pu être isolé pur; nous l'avons facilement préparé par décomposition de l'amidure. Les mélanges obtenus donnent par sublimation sous vide un dépôt de cadmium métallique.

3° - le rendement des réactions à des températures comprises entre 350°C et 500°C est plus important dans le cas du chlorure de cadmium.

Ce travail ne saurait avoir la prétention d'être complet. Il est certain qu'il ne pourra être exploité de façon plus poussée que dans la mesure où il sera possible d'isoler toutes les phases à l'état pur. Quelques expériences allant dans ce sens ont été entreprises : il s'agit de l'action d'halogénures d'ammonium sur les halogénures de cadmium et de nickel. Quelques résultats encourageants ont déjà été obtenus par cette méthode.

B I B L I O G R A P H I E .

1 - H. HECHT, Z. anorg. allgem. Chemie. 254, 1947, 37.

2 - W. BILTZ et G.F. HÜTTIG, Z. anorg. allgem. Chemie. 109, 1920, 89-141.

3 - F. REMY, Thèse Besançon, 1967.

4 - R. JUZA et W. SACHSE, Z. anorg. allgem. Chemie. 251, 1943, 201.

5 - M. MATHIS, Bull. Soc. Chim. Fr. 1951, page 443.

6 - F. EPHRAÏM, Ber. 45, 1912, 1322.
46, 1913, 3103.
48, 1915, 41.

7 - W. BILTZ, Z. anorg. allgem. Chemie. 83, 1913, 178.

8 - A.B. HART et J.R. PARTINGTON, J. Chem. Soc. 1943, page 104.

9 - W. PETERS, Z. anorg. allgem. Chemie. 77, 1912, 137.

10 - W. BILTZ et C. MAU, Z. anorg. allgem. Chemie. 148, 1925, 170.

11 - W. BILTZ et B.F. FELKENHAUER, Z. anorg. allgem. Chemie. 83, 1913, 168.
89, 1914, 130.

12 - G.T. BEILBY et G.G. HENDERSON, J. Chem. Soc. 79, 1901, 1251.

13 - G.W. WATT et D.D. DAVIES, J. Am. Chem. Soc. 70, 1948, 3753.

14 - G. HÄGG, Nova. Acta. Reg. Soc. Scient. Upsaliensis. 4, 1929, 7.

15 - R. BERNIER, Ann. Chim. 6, 1951, 104.

16 - A.C. VOURNAZOS, C.R. Acad. Sc. 168, 1919, 889.

17 - A. SMITS, Rev. Trav. Chim. 15, 1896, 135.

18 - L.R. INGERSOLL, Nature. 126, 1930, 204.
J. Am. Chem. Soc. 53, 1931, 2008.

19 - M.A BREDIG et E.S. BERGKAMPFT, Z. Phys. Chem.
Jubilé Bodenstein, 1931, page 172.

20 - N. SCHÖMBERG, Acta. Métall. 2, 1954, 427.
Chem. Abst. 48, 1954, 11.172.

21 - C. SYKES, Proc. Roy. Soc. (A) 148, 1935, 422.

22 - R.H. BUSEY et W.F. GIAUQUE, J. Am. Chem. Soc. 74, 1952, 4443.

23 - L. BREWER, L.A. BROMLEY, P.W. GILLES et N.L. LOFGREN,
Natl. Nucléar. Sci. Ser. Div IV, 19 B, page 40.

24 - J. FISHER , Z. anorg. allgem. Chem. 219, 1934, 1.

25 - N.J. SIMON, Annalen der Physik, 68, 1922, 241.

26 - C. DE MARIGNAC, Bibl. Univ. Arch. Genève, 33, 1868, 169.

27 - P. DUGLEUX et P. COWACHE, C.N.R.S. - Journées d'études sur les solides finement divisés. SACLAY, France.
27-28-29 Septembre 1967.

28 - P. LENFANT, Thèse Lyon, 1965.

29 - Y. TRAMBOUZE et collaborateurs, Bull. Soc. Chim. Fr. 12, 1967, 4555.

30 - J.C. COLSON, Mme D. DELAFOSSE, P. BARRET, Bull. Soc. Chim. Fr.
1, 1968, 146.

31 - R. JUZA et W. SACHZE, Z. anorg. allgem. Chemie, 251, 1943, 201.

32 - G.G. HENDERSON et J.C. CALLETLY, J. Soc. Chem. Ind. 27, 1908, 387.

33 - E. GROVE, Phil. Mag. 19, 1841, 98.
Pogg. Ann. 54, 1841, 101.

34 - F. FISHER et G. ILIOVICI , Ber. 41, 1908, 3802.

35 - F. FISHER et F. SCHRÖETER, Ber. 43, 1910, 1469.

36 - R.J. STRUTT, Proc. Roy. Soc. A 88, 1913, 539.

37 - H.B. BAKER et R.J. STRUTT, Ber. 47, 1914, 1054.

38 - G.S. BOHART, J. Phys. Chem. 19, 1915, 545.

39 - P. HAGENMULLER et collaborateurs, C.R. Acad. Sc. 263, 1966, 875.

40 - H. HAHN et R. JUZA, Z. anorg. allgem. Chemie. 244, 1940, 111.

41 - H.E SWANSON, E TATGE, J.C. FEL. REPORTS, N.B.S. 1951.

42 - H. WINKLER, Z. anorg. allgem. Chemie. 8, 1895, 1.

43 - L. MAZZA et A.G NASINI, Phil. Mag. 7, 1929, 301.

44 - K. BRODERSEN et H.J. BECHER, Ber. 89, 1956, 1487.

45 - L. NJUSSEN et W.N. LIPSCOMB, Acta. Cryst. 7, 1954, 106.

46 - W. RUDORFF et K. BRODERSEN, Z. anorg. allgem. Chemie. 270, 1952, 145.

47 - K. BRODERSEN, Acta. Cryst. 8, 1955, 723.

48 - W. RUDORFF et K. BRODERSEN, Z. anorg. allgem. Chemie. 274, 1953, 323.

49 - V.A. MEUWSEN et G. WEISS, Z. anorg. allgem. Chemie. 289, 1957, 5.

50 - H.J. EMELEUS et G.S. RAO, J. Chem. Soc. 1958, page 4245.

51 - X. MEIZENDORF, Pogg. Anna. 56, 1842, 63.

52 - H. GROSSMANN, Ber. 35, 1902, 2666.

53 - K.M. HERSTEIN, Inorg. Synthèse. 3, 1950, 24.

54 - R. JUZA, K. FASOLD et W.KUHN, Z. anorg. allgem. Chem. 234, 1937, 86.

55 - G.W.A. FOWLES et R.A. HOODLESS, J. Chem. Soc. 1963, page 33.

56 - G. CHARLOT, Les méthodes de la chimie analytique,
Analyse quantitative minérale, Masson 1961.

57 - J. PORTIER, Thèse Bordeaux, 1966, page 13.

58 - C. OUDOT, D.E.S. Besançon, 1965.

59 - S. BRUNAUER, P.H. EMMET, W.E. TELLER, Adsorption des gaz en couches multimoléculaires, J. Am. Chem. Soc. 1938.

60 - J. FISHER, Z. anorg. allgem. Chem. 219, 1934, 1.

TABLE DES MATIERES

	Page :
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : Rappels et compléments concernant les études thermogravimétrique et tensiométrique des ammines.	3
A - Etude thermogravimétrique.	3
I - Obtention des chlorures anhydres.	4
II - Etude thermogravimétrique.	5
1°) - Hexammines	5
2°) - Diammines	5
B - Etude tensiométrique.	7
I - Etude théorique des équilibres.	7
II - Résultats.	8
1°) - Ammines du chlorure de nickel	8
2°) - Ammines du chlorure de cadmium	13
C - Etude et interprétation des résultats obtenus.	16
CHAPITRE II : Etude de l'action de l'ammoniac sur le chlorure de nickel entre 600°C et 380°C et sur le chlorure de cadmium entre 550°C et 350°C.	20
A - Action sur le chlorure de nickel.	20
I - Action de l'ammoniac sur le chlorure de nickel anhydre entre 600°C et 500°C.	22
II - Action de l'ammoniac sur le chlorure de nickel anhydre à 500°C.	27
1°) - Quelques propriétés du nitrure Ni_3N.	27
2°) - Essais d'isolement et nature de la phase φ .	29

Page :

III - Action de l'ammoniac sur le chlorure de nickel entre 380°C et 500°C. 35

1°) - Débit d'ammoniac lent 36

2°) - Débit d'ammoniac rapide. 38

3°) - Interprêtation des résultats. 38

B - Action sur le chlorure de cadmium. 46

I - Préparation et étude de l'amidure de cadmium.et du nitrure de cadmium Cd_3N_2. 47

1°) - L'amidure de cadmium 47

2°) - Nitrure de cadmium 50

II - Action de l'ammoniac sur le chlorure de cadmium entre 350°C et 550°C. 51

CONCLUSION.

CHAPITRE III : Techniques expérimentales utilisées. 59

I - Méthodes d'analyses chimiques. 59

II -,Mesures thermogravimétriques. 61

III - Préparation des ammines et mesures de leurs tensions de vapeurs. 61

1°) - Préparations des ammines. 61

a - appareillage utilisé, 61

b - technique opératoire, 62

c - préparations des mélanges d'ammines, 62

2°) - Le tensiomètre. 62

IV - Préparation de l'amidure de cadmium. 63

1°) - Appareillage et principe de la préparation. 63

2°) - Technique opératoire. 64

Page :

V - Appareillage utilisé pour l'action de l'ammoniac à température élevée. 64

VI - Mesure des surfaces spécifiques. 65

VII - Méthodes physiques d'analyse. 67

1°) - Etude radiocristallographique. 67

2°) - Etude spectrophotométrique infra-rouge. 68

RESUME ET CONCLUSION. 69

BIBLIOGRAPHIE. 71

N° d'ordre : 72.

Vu

Les Membres du Jury

MM. R. PERROT

J. BERNARD

C. DEVIN

Vu et approuvé

Le Doyen de la
Faculté des Sciences

R. JACQUEMAIN

Vu et permis d'imprimer

BESANCON, le

Le Recteur

Y. PIRONNEAU